

**Thermische und photochemische Cycloadditionen  
an cyclische Thioenoläther und ihre S-Oxide**

Siegfried Fries

1977







THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE CYCLOADDITIONEN  
AN CYCLISCHE THIOENOLÄTHER UND IHRE S-OXIDE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereiches Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Siegfried Fries

aus

Kaishaim/Donauwörth

---

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 12. 1977

Meinen lieben Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Klaus Gollnick

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom April 1972 bis Juli 1976 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für die mir erwiesene Unterstützung, das stetig fördernde Interesse an dieser Arbeit sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Mein Dank gilt ferner den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors für ihre stets freundliche Hilfsbereitschaft. Ferner gilt mein Dank Frl. B. Bischoff und Herrn H. Götzer, die mit Geschick an der Durchführung eines Teils der Experimente mitgewirkt haben.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                                            | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1 Einleitung und Problemstellung .....                                                                                                     | 1     |
| 2 Synthesen von cyclischen Thioenoläthern, ihren S-oxiden und S,S-dioxiden .....                                                           | 2     |
| 2.1 Darstellung der cyclischen Thioenoläther <u>1a-5a</u> .....                                                                            | 2     |
| 2.2 Darstellung der $\alpha, \beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxide <u>1b-4b</u> .....                                                | 3     |
| 2.3 Darstellung der $\alpha, \beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfone <u>1c</u> und <u>3c</u> .....                                       | 5     |
| 2.4 Spektroskopische Daten der cyclischen Thioenoläther, ihrer S-oxide und S,S-dioxide .....                                               | 4     |
| 3 Der elektronische Grundzustand .....                                                                                                     | 5     |
| 3.1 Konjugationseffekte im elektronischen Grundzustand .....                                                                               | 5     |
| 3.1.1 IR-Spektren der cyclischen Thioenoläther .....                                                                                       | 6     |
| 3.1.2 IR-Spektren und Dipolmomente der $\alpha, \beta$ -ungesättigten Sulfoxide und Sulfone .....                                          | 6     |
| 3.1.3 Basenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung .....                                                                                 | 7     |
| 3.2 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von <u>1b</u> und Verschiebung der Signale mit Eu(III)-Komplex .....                                        | 7     |
| 3.3 Sulfoxide als Lewisbasen; Die Rolle des freien Elektronenpaares .....                                                                  | 8     |
| 3.4 EDA-Komplexe der cyclischen Thioenoläther .....                                                                                        | 10    |
| 3.5 Einfluß der Gruppe XR ( $\text{X} = \text{S}, \text{SO}, \text{SO}_2$ ) auf die Reaktivität einer benachbarten C=C-Doppelbindung ..... | 11    |
| 4 Thermische $[2 + 2]$ -Cycloadditionen .....                                                                                              | 11    |
| 4.1 $[2 + 2]$ -Cycloaddition von TCNE an die cyclischen Thioenoläther <u>1a-5a</u> ..                                                      | 13    |
| 4.1.1 Geschwindigkeit der $[2 + 2]$ -Cycloaddition; Strukturelle Variation der Thioenolätherkomponente .....                               | 14    |
| 4.1.2 Lösungsmiteleinfluß .....                                                                                                            | 15    |
| 4.1.3 Zum Mechanismus der TCNE-Addition .....                                                                                              | 16    |
| 4.1.4 Weitere Additionsversuche .....                                                                                                      | 17    |
| 4.1.5 Strukturaufklärung der TCNE-Addukte: IR, $^1\text{H}$ -NMR, MS .....                                                                 | 18    |
| 4.2 Thermische $[2 + 2]$ -Cycloaddition von Acetylendicarbonsäuredimethylester (AcE) an cyclische Enoläther .....                          | 19    |
| 4.3 Strukturaufklärung der Produkte .....                                                                                                  | 21    |
| 5 Thermische Umsetzung der cyclischen Thioenoläther mit AcE .....                                                                          | 22    |
| 5.1 Reaktivität verschiedener Acetylderivate .....                                                                                         | 25    |

|                                                                                                                              | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 5.2 Diskussion der Ergebnisse .....                                                                                          | 26    |
| 6 Thermische Umsetzung der $\alpha, \beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxide mit AcE .....                                | 29    |
| 6.1 Strukturaufklärung der Addukte; IR, UV, $^1\text{H}$ -NMR, MS .....                                                      | 31    |
| 6.2 Über das thermische Verhalten des Dihydrothiepin-1-oxids <u>21</u> und des Dihydrothiocin-1-oxids <u>19</u> .....        | 37    |
| 6.3 Diskussion der Ergebnisse .....                                                                                          | 39    |
| 7 Der elektronische Anregungszustand; UV-Spektren der cyclischen Thioenoläther, ihrer S-oxide und S,S-dioxide .....          | 43    |
| 7.1 UV-Spektren der Thioenoläther <u>1a-4a</u> ; Bandenzuordnung, Solvens- und Substituenteneinfluß .....                    | 44    |
| 7.2 UV-Spektren der S-oxide <u>1b-4b</u> und der S,S-dioxide <u>1c</u> und <u>3c</u> ; Bandenzuordnung, Solvenseinfluß ..... | 47    |
| 8 Direkte Anregung in der längstwelligsten Absorptionsbande von <u>1b</u> ( $\lambda^{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ ) ..... | 49    |
| 8.1 Direkte Photolyse von <u>1b</u> in Gegenwart von Cyclohexen .....                                                        | 50    |
| 8.1.1 Der Einfluß von H-Donatoren auf das Produktverhältnis .....                                                            | 51    |
| 8.1.2 Diskussion der Ergebnisse .....                                                                                        | 52    |
| 8.1.3 Weitere Reaktionsmöglichkeiten der Sulfinylgruppe .....                                                                | 54    |
| 8.2 Direkte Photolyse von <u>1b</u> in Gegenwart von Äthylvinyläther .....                                                   | 56    |
| 9 Sensibilisierte Belichtungen der cyclischen Thioenoläther <u>1a-4a</u> und ihrer S-oxide .....                             | 58    |
| 9.1 Sensibilisierte Cyclodimerisierung von <u>1b</u> und <u>3b</u> .....                                                     | 58    |
| 9.1.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und stereochemische Analyse der Addukte .....                                               | 59    |
| 9.1.2 Strukturaufklärung der Produkte .....                                                                                  | 60    |
| 9.1.3 Natur des angeregten Zustandes bei der sensibilisierten Belichtung von <u>1b</u> und <u>3b</u> .....                   | 62    |
| 9.2 Sensibilisierte Addition von AcE an die S-oxide <u>1b-3b</u> .....                                                       | 64    |
| 9.3 Benzolsensibilisierte Addition von AcE an <u>1a</u> .....                                                                | 66    |
| 9.4 Zur benzolsensibilisierten Photoaddition von Acetylderivaten an Benzol .....                                             | 70    |
| 9.4.1 Löschung der Bildung von Cyclooctatetraendicarbonsäuredimethylester (COT) durch cyclische Thioenoläther .....          | 70    |
| 9.4.2 Addukte bei der photochemischen Umsetzung von Acetylderivaten mit Benzol .....                                         | 71    |

|                          | Seite                                                                                                                                    |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 9.4.3                    | Photodimerisierung von Phenylpropioisäuremethylester . . . . . 73                                                                        |
| 9.5                      | Die Desaktivierung angeregter Zustände durch cyclische Thioenoläther<br>und ihre S-oxide . . . . . 74                                    |
| 10                       | Zusammenfassung . . . . . 79                                                                                                             |
| <br>Experimenteller Teil |                                                                                                                                          |
| 1                        | Physikalische Messungen . . . . . 81                                                                                                     |
| 2                        | Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien . . . . . 82                                                                           |
| 2.1                      | Lösungsmittel, Alkene und Alkine . . . . . 83                                                                                            |
| 2.2                      | Cyclische Thioenoläther, -S-oxide und -S,S-dioxide . . . . . 83                                                                          |
| 2.2.1                    | 2.3-Dihydro-4H-thiopyran-1-oxid <u>1b</u> . . . . . 83                                                                                   |
| 2.2.2                    | 2.3-Dihydrothiophen-1-oxid <u>3b</u> . . . . . 87                                                                                        |
| 2.2.3                    | 6-Methyl-2.3-dihydro-4H-thiopyran-1-oxid <u>2b</u> . . . . . 89                                                                          |
| 2.2.4                    | 5-Methyl-2-isopropyl-2.3-dihydrothiophen-1-oxid <u>4b</u> . . . . . 90                                                                   |
| 2.2.5                    | 5-Methyl-2.3-dihydrothiophen <u>5a</u> . . . . . 91                                                                                      |
| 3                        | Photochemische Arbeitsmethoden . . . . . 93                                                                                              |
| 3.1                      | Durchführung der Belichtungen . . . . . 93                                                                                               |
| 3.2                      | Vorbereitung der Belichtungsproben . . . . . 95                                                                                          |
| 4                        | Isolierung und Identifizierung der Belichtungsprodukte . . . . . 96                                                                      |
| 4.1                      | Photolyse von <u>1b</u> in Gegenwart von Cyclohexen . . . . . 96                                                                         |
| 4.1.1                    | Lösungsmiteleinfluß bei der Photolyse von <u>1b</u> mit Cyclohexen . . . . . 97                                                          |
| 4.1.2                    | Acetonsensibilisierte Belichtung von <u>1b</u> mit Cyclohexen . . . . . 99                                                               |
| 4.2                      | Sensibilisierte Dimerisierung von <u>1b</u> und <u>3b</u> . . . . . 101                                                                  |
| 4.2.1                    | Benzolsensibilisierte Dimerisierung von <u>1b</u> . . . . . 101                                                                          |
| 4.2.2                    | Dimerisierungsversuche von <u>1b</u> mit Carbonylsensibilisatoren . . . . . 103                                                          |
| 4.2.3                    | Ketonsensibilisierte Dimerisierung von <u>3b</u> . . . . . 103                                                                           |
| 4.3                      | Photolyse von <u>1b</u> mit Äthylvinyläther . . . . . 104                                                                                |
| 4.4                      | Sensibilisierte Belichtung von <u>1a</u> mit Maleinsäureanhydrid (MSA) . . . . . 104                                                     |
| 4.5                      | Benzolsensibilisierte Belichtung der Thioenoläther <u>1a</u> und <u>3a</u> mit<br>Acetylendicarbonsäuredimethylester (AcE) . . . . . 105 |
| 4.6                      | Löschung der Bildung von Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäuredimethyl-<br>ester (COT) durch <u>4a</u> . . . . . 106                        |
| 4.7                      | Sensibilisierte Belichtungen von <u>1b-4b</u> mit AcE . . . . . 107                                                                      |

|                                                                                                      | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4.7.1 Benzol- und acetonsensibilisierte Addition von AcE an <u>1b</u> . . . . .                      | 107   |
| 4.7.2 Benzol- und acetonsensibilisierte Addition von AcE an <u>3b</u> . . . . .                      | 109   |
| 4.7.3 Acetonsensibilisierte Addition von AcE an <u>2b</u> . . . . .                                  | 111   |
| 4.8 Sensibilisierte Belichtungen von <u>1b-3b</u> mit verschiedenen Acetylenderi-<br>vaten . . . . . | 112   |
| 5 Thermische Umsetzungen . . . . .                                                                   | 113   |
| 5.1 Umsetzung der Sulfoxide <u>1b-4b</u> mit AcE; allgemeine Arbeitsmethode . . .                    | 113   |
| 5.2 Umsetzung der Thioenoläther <u>3a-5a</u> mit AcE . . . . .                                       | 114   |
| 5.3 Umsetzung von <u>5d</u> mit AcE . . . . .                                                        | 116   |
| 5.4 Umsetzung von <u>1a-4a</u> sowie <u>1d</u> und <u>5d</u> mit Tetracyanäthylen (TCNE) . . . .     | 117   |
| Literaturverzeichnis . . . . .                                                                       | 120   |

## 1 Einleitung und Problemstellung

Die Sulfinylgruppe in Sulfoxiden stellt einen äußerst vielseitigen Reaktionsort dar, wie zahlreiche Untersuchungen aus neuerer Zeit zeigen. Reaktionen können am Schwefel, am Sauerstoff oder einem benachbarten Kohlenstoffatom stattfinden.

Die pyramidale, bei normalen Temperaturbedingungen konfigurationsstabile Anordnung der Sulfinylgruppe ist lange bekannt und Gegenstand zahlreicher stereochemischer Studien (Lit. 1,2).

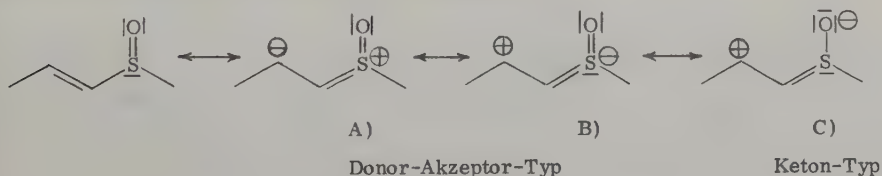
Der ambidente Charakter der Sulfinylgruppe zeigt sich in vielen ihrer Reaktionen mit Säuren, Elektrophilen und Übergangsmetallen, bei denen entweder der Sauerstoff oder der Schwefel als bevorzugtes basisches oder nucleophiles Zentrum auftreten kann (Lit. 3,4,5).

Carbanionen werden durch eine benachbarte Sulfinylgruppe stabilisiert (Lit. 6) und die Reaktivität konjugierter Systeme beeinflusst (Lit. 3).

Diese Arbeit wurde in der Absicht durchgeführt, die Reaktivität  $\alpha, \beta$ -ungesättigter, cyclischer Sulfoxide im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand gegenüber aktivierten Mehrfachbindungen kennenzulernen. Die mit geringer Quantenausbeute ablaufenden Photoreaktionen ließen es sinnvoll erscheinen, auch die thermische Chemie dieser Sulfoxide zu untersuchen.

Ferner war die zentrale Stellung der Sulfoxide zwischen den Thioäthern mit vorwiegend Donoreigenschaften und den Sulfonen mit Akzeptoreigenschaften (Lit. 3,7) Anlaß dazu, den Einfluß der verschiedenen Oxidationsstufen auf die Reaktivität einer benachbarten Doppelbindung zu studieren. Die S-O-Bindung in der Sulfinylgruppe kann am besten als stark polarisierte Doppelbindung beschrieben werden, wie die kleineren Bindungsmomente  $\mu_{SO}^{gef.} = 2,16-2,6$  D gegenüber dem berechneten Moment  $\mu_{SO}^{ber.} = 3,0$  D zeigen (Lit. 7).

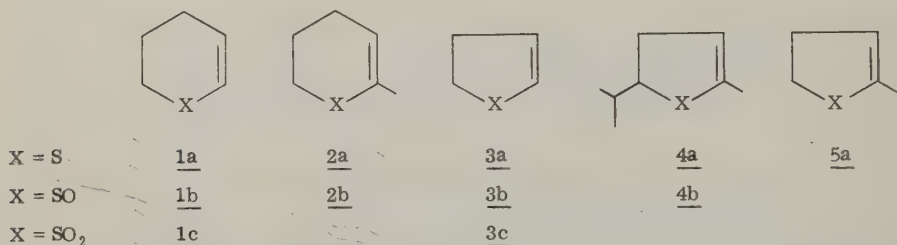
Induktiver und Resonanzeffekt beeinflussen die Reaktivität einer benachbarten Vinylgruppe, wobei in Übereinstimmung mit der von Koch und Moffitt eingeführten Nomenklatur drei Resonanztypen zu unterscheiden sind (Lit. 8):



Das freie Elektronenpaar am Schwefel läßt sowohl für Sulfoxide (Formel A) als auch für Thioäther Elektronenpaar-Donoreigenschaften erwarten, während die Sulfonylgruppe nur als Elektronenpaar-Akzeptor wirksam sein kann.

## 2 Synthesen von cyclischen Thioenoläthern, ihren S-oxiden und S,S-dioxiden

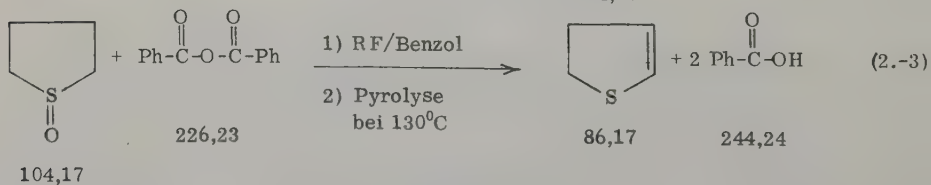
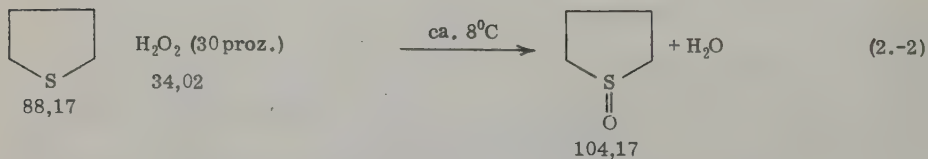
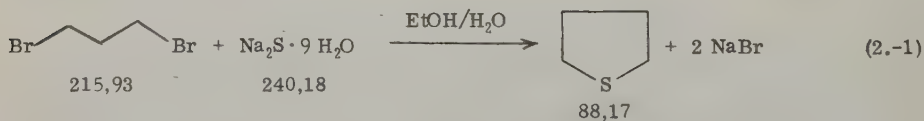
Die Darstellung folgender cyclischer Thioverbindungen erfolgte nach Literaturvorschriften oder analog zu diesen:



### 2.1 Darstellung der cyclischen Thioenoläther 1a-5a

Die unsubstituierten Thioenoläther 1a und 3a wurden nach dem gleichen Verfahren synthetisiert, welches kurz am Beispiel 3a skizziert werden soll.

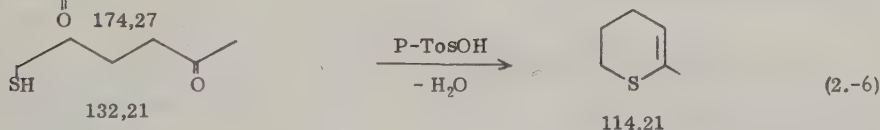
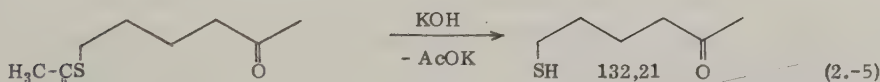
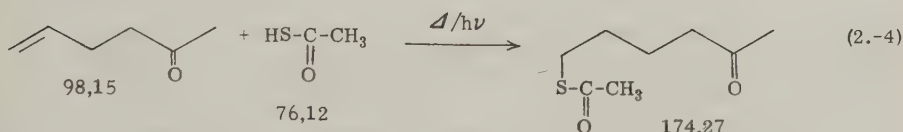
Verfahren A (Lit. 9):



Entsprechend erfolgte die Darstellung von 1a mit 1,5-Dibrompentan. Die Ausbeuten im letzten Schritt lagen bei 3a mit 35-53 % deutlich niedriger als bei 1a (54-71) ). Im letzten Schritt des Verfahrens handelt es sich um eine "reduktive Benzoxilylierung" mit anschließender Esterpyrolyse (Pummerer-Reaktion; Lit. 10). Die Acetoxylierung führte bei der Darstellung von 1a und 3a zu verminderten Ausbeuten.

Bei der Darstellung der substituierten Thioenoläther 2a, 4a und 5a kam ein weiteres Verfahren zur Anwendung, welches kurz am Beispiel 2a erläutert werden soll.

Verfahren B (Lit. 11):



Entsprechend erfolgt die Darstellung von 4a ausgehend von 6-Methylhept-5-en-2-on. Die Ausbeuten im letzten Schritt schwankten um 55%.

Bei der Darstellung von 5a wird das entsprechende Mercaptoketon durch nucleophile Substitution von Bromid durch Hydrogensulfid im 5-Brompentan-2-on dargestellt.

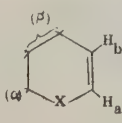
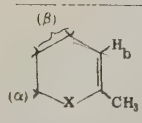
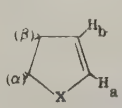
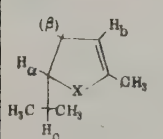
Die physikalischen und analytischen Daten der Verbindungen finden sich im experimentellen Teil sowie in Kap. 2.4. . Die UV-Spektren werden in Kap. 7 diskutiert.

## 2.2 Darstellung der $\alpha, \beta$ -ungesättigten Sulfoxide 1b-4b

Unter den zahlreichen Verfahren zur Oxidation von Thioäthern zu den entsprechenden Sulfoxiden haben sich drei Verfahren bewährt:

# 2.4 Spektroskopische Daten der cyclischen Thioenoläther, ihrer S-oxide und S,S-dioxide

Tabelle 1 Vergleich der spektroskopischen Daten

|                                                                                   | IR (cm <sup>-1</sup> )     |                     |                    |                      | <sup>1</sup> H-NMR; (δ; ppm) |                  |                   |                |                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------|----------------------|------------------------------|------------------|-------------------|----------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                   | X                          | $\tilde{\nu}_{C=C}$ | $\tilde{\nu}_{SO}$ | $\tilde{\nu}_{SO_2}$ | H <sub>a</sub>               | H <sub>b</sub>   | H <sub>α</sub>    | H <sub>β</sub> | CH <sub>3</sub>                               |
|   | <u>1a</u> S                | 1610                |                    |                      | 5,94<br>d, 10 Hz             | 5,60<br>t, 10 Hz | 2,83<br>t, 5,5 Hz | 2,01           |                                               |
|                                                                                   | <u>1b</u> , SO             | 1615                | 1045               |                      | 6,50<br>s                    |                  | 2,91<br>m         | 2,33<br>m      |                                               |
|                                                                                   | <u>1c</u> SO <sub>2</sub>  | 1640                |                    | 1140<br>1325         | 6,33<br>s                    |                  | 3,12<br>m         | 2,30<br>m      |                                               |
|   | <u>2a</u> S                | 1605                |                    |                      |                              | 5,50<br>m        | 2,90<br>m         | 2,00<br>m      | 1,90<br>d, 1 Hz                               |
|                                                                                   | <u>2b</u> SO               | 1650                | 1045               |                      |                              | 6,07<br>m        | 2,95<br>m         | 2,10<br>m      | 2,10<br>d, 1 Hz                               |
|   | <u>3a</u> S                | 1595                |                    |                      | 6,17<br>m                    | 5,61<br>m        | 3,10<br>m         | 2,70<br>m      |                                               |
|                                                                                   | <u>3b</u> SO               | 1610                | 1040               |                      | 6,75<br>s                    |                  | 2,9-3,2<br>m      |                |                                               |
|                                                                                   | <u>3c</u> SO <sub>2</sub>  | 1630                |                    | 1140<br>1320         | 6,67<br>s                    |                  | 3,1<br>m          |                |                                               |
|  | <u>4a</u> S                | 1610                |                    |                      |                              | 5,1<br>m         | 3,80<br>m         | 2,69<br>m      | 0,92 (iso-<br>1,0 prop. <sup>1)</sup><br>1,92 |
|                                                                                   | <u>4b</u> SO <sup>2)</sup> | 1645                | 1040               |                      |                              | 6,23<br>m        | 3,08<br>m         | 2,70<br>m      | 1,00 (iso-<br>1,21 prop. <sup>3)</sup><br>2,1 |

<sup>1)</sup> H<sub>0</sub> (δ ca. 1,0; m) von Isopropylgruppe verdeckt.

<sup>2)</sup> Gemisch der cis/trans-Isomeren

<sup>3)</sup> wegen der Nachbarschaft eines chiralen Zentrums in zwei Dubletts aufgespalten

Oxidation mit 1. Wasserstoffperoxid (30proz.) (Lit. 12)

2. Natriummetaperjodat (Lit. 13)

3. Metachlorperbenzoesäure (Lit. 14)

Bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid (30proz.) ist Vorsicht am Platz, da erhöhte Reaktionstemperaturen, beschleunigte Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und verlängerte Reaktionszeiten zur Bildung von explosiven Hydroperoxiden führen können.

Die gaschromatographische Reinheitsprüfung (Säule: SIL-XE 60, 0,80 m) zeigt in jedem Fall die Abwesenheit von Sulfon.

Die physikalischen und analytischen Daten finden sich im experimentellen Teil und im Kap. 2.4, die UV-Daten werden in Kap. 7 diskutiert.

### 2.3 Darstellung der $\alpha, \beta$ -ungesättigten Sulfone 1c und 3c

Die angeführten Reagenzien erlauben bei einem Überschuß und erhöhten Reaktionstemperaturen die Weiteroxidation zu den entsprechenden Sulfonen.

Im Gegensatz zu den Sulfoxiden und besonders den Thioenoläthern stellen die Sulfone in Gegenwart von Luftsauerstoff stabile Verbindungen dar, welche ohne besondere Vorichtsmaßnahmen aufbewahrt werden können.

Die physikalischen und analytischen Daten werden im experimentellen Teil und in Kap. 2.4 aufgeführt.

## 3 Der elektronische Grundzustand

### 3.1 Konjugationseffekte im elektronischen Grundzustand

Die Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen A) B) und C) (siehe Kap. 1) am elektronischen Grundzustand der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Thioäther, Sulfoxide und Sulfone sollte in den Infrarot-Absorptionsspektren mit einer langwelligen Verschiebung der typischen  $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung verbunden sein.

Die Infrarot-Absorption der Carbonylgruppe in gesättigten Ketonen wird bei  $\nu = 1705\text{--}1715 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Konjugation mit einer benachbarten  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung führt zu einer langwelligen Verschiebung der Carbonyl-Streckschwingung um  $30\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$  (Lit. 48). Verschiebung nach kleineren Frequenzen wird gleichfalls für die  $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung beobachtet. Eine konjugative Wechselwirkung in  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Thio-

äthern, Sulfoxiden und Sulfonen sollte gleichfalls mit einer Verschiebung der charakteristischen Streckschwingungen nach kleineren Frequenzen verbunden sein.

### 3.1.1 IR-Spektren der cyclischen Thioenoläther

In acyclischen Vinylthioäthern wird die charakteristische Infrarot-Absorption der C=C-Streckschwingung bei ca.  $1580\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die langwellige Verschiebung um ca.  $60\text{ cm}^{-1}$  gegenüber einer isolierten C=C-Doppelbindung kann der Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen am elektronischen Grundzustand zugeschrieben werden (Lit. 3,7). In den cyclischen Thioenoläthern wird die Absorption der C=C-Streckschwingung bei ca.  $1610\text{ cm}^{-1}$  gefunden (siehe Tab. 1). Die Absorption der C-S-Bindung erfolgt im allgemeinen bei  $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der Bande ist sehr schwach und wenig charakteristisch.

### 3.1.2 Infrarot-Spektren der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfoxide und Sulfone

Die Infrarot-Absorption der S-O-Streckschwingung in Sulfoxiden ist sehr intensiv und erfolgt sowohl in gesättigten als auch in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfoxiden bei ca.  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Die Sulfonylgruppe zeigt zwei intensive Absorptionsbanden bei  $1325$  und  $1140\text{ cm}^{-1}$ , entsprechend einer symmetrischen und einer unsymmetrischen Streckschwingung (Lit. 15,16). Keine dieser Gruppenfrequenzen wird durch benachbarte Vinyl- oder Arylgruppen beeinflusst, so daß eine konjugative Wechselwirkung im Grundzustand ausgeschlossen werden kann.

Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied zur Carbonylgruppe in Ketonen besteht darin, daß die Infrarot-Absorptionen der Sulfinyl- und der Sulfonylgruppe gegenüber Ringspannungseffekten unempfindlich sind (siehe auch Tab. 1).

Oxidation der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Thioäther zu den entsprechenden S-oxiden und S,S-dioxiden führt zu einer kurzwelligen Verschiebung ( $10\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ ) der C=C-Streckschwingung (siehe Tab. 1). Dafür ist der wachsende -J-Effekt der Sulfinyl- und der Sulfonylgruppe verantwortlich.

Eine geringe langwellige Verschiebung der Sulfinyl-Streckschwingung beobachtet man in protischen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, aber auch Chloroform). Dies ist auf Wasserstoffbrückenbindungen der polaren S-O-Gruppe in diesen Lösungsmitteln zurückzuführen und steht in Einklang mit den Ergebnissen aus den UV-Spektren der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfoxide (siehe Kap. 7).

Eine Ladungstrennung in den Resonanzstrukturen A, B und C (siehe S. 1) sollte ferner zu einer Erhöhung der Dipolmomente dieser Verbindungen führen. Da die Dipolmomente der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Sulfoxide bzw. Sulfone ähnliche Werte besitzen wie ihre  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Isomeren, sollte die Beteiligung der Resonanzstrukturen A, B und C am Grundzustand von geringer Bedeutung sein (Lit. 17,18).

### 3.1.3 Basenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung

Von D.E. O Connor und W.L. Lyness wurden die Gleichgewichtslagen für die basenkatalysierte Isomerisierung der  $\alpha, \beta$ - und  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Isomeren von Alkenyl-methylsulfiden sowie den entsprechenden Sulfoxiden und Sulfonen ermittelt (Lit. 19)

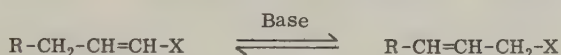


Tabelle 2 Isomerenverhältnisse

|                   | X = SCH <sub>3</sub> | SOCH <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>1)</sup> | CN <sup>2)</sup> | COCH <sub>3</sub> <sup>3)</sup> |
|-------------------|----------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|------------------|---------------------------------|
| $\beta, \gamma$ - | 34                   | 96                | 99                              | 8                                             | 14               | 25                              |
| $\alpha, \beta$ - | 66                   | 4                 | 1                               | 92                                            | 86               | 75                              |

<sup>1)</sup> Lit. 20, <sup>2)</sup> Lit. 21, <sup>3)</sup> Lit. 22

Die bevorzugte Bildung der  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Isomeren der Alkenyl-methylsulfoxide und Alkenyl-methylsulfone zeigt wiederum deutlich, daß Resonanzeffekte am elektronischen Grundzustand nicht beteiligt sind und zur Stabilität einer Vinylgruppe nichts beitragen.

### 3.2 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1b und Verschiebung der Signale durch Eu(III)-Komplex

Mit wachsender Oxidationsstufe des Schwefels in den Thioäthern, Sulfoxiden und Sulfonen werden dem Schwefel benachbarte Methylenprotonen und olefinische Protonen nach tieferem Feld verschoben (H<sub>a</sub> und H<sub>α</sub> in Tab. 1).

Die olefinischen Protonen im 2.3-Dihydro-4H-thiopyran (1a) sind Teil eines ABX-Spinsystems. H<sub>a</sub> erscheint als Dublett bei 5.94 δ, während H<sub>β</sub> infolge der stärkeren Ab-

schirmung durch den +M-Effekt der Thioäthergruppe ein aufgespaltenes Dublett bei 5,60  $\delta$  ergibt (siehe Tab. 1).

Im Sulfoxid 1b sind beide olefinischen Protonen  $H_a$  und  $H_b$  nach tieferem Feld verschoben,  $H_b$  jedoch viel stärker als  $H_a$ , so daß die beiden Protonensignale bei 6,50  $\delta$  praktisch zusammenfallen. Im Sulfoxid 3b werden entsprechend beide olefinischen Protonen bei 6,73  $\delta$  gefunden.

Zur Strukturanalyse organischer Moleküle läßt sich oftmals die durch Benzol induzierte Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale heranziehen (Lit. 23,24). Lösungsmittelwechsel von Deuteriochloroform zu Benzol führte jedoch zu keinen Verschiebungen im Spektrum.

Lanthaniden-induzierte Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale stellt eine weitere Möglichkeit zur Strukturaufklärung bei Sulfoxiden dar (Lit. 25,26).

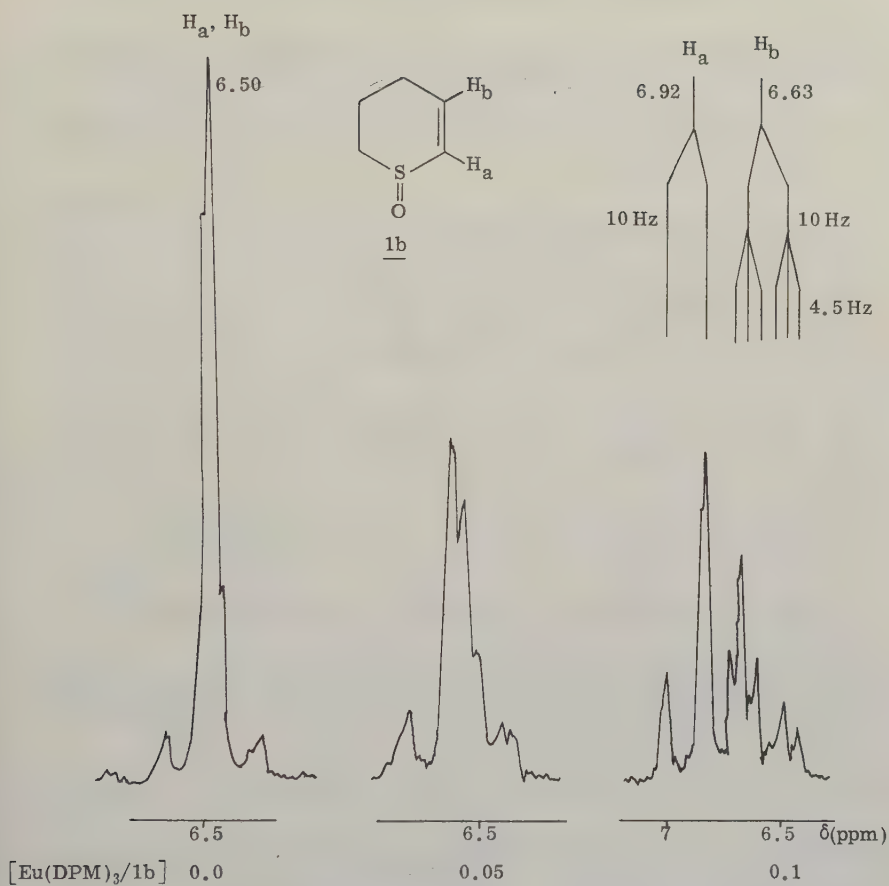
Die Koordination der Sulfinylgruppe mit Europium(III) im Tris-(dipivaloyl-methanato)-Europium(III) [ $= \text{Eu}(\text{DPM})_3$ ] führt zu paramagnetischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (siehe Abb. 1). Die induzierte Verschiebung nimmt mit der Entfernung eines Protons vom Europiumatom ab.

Wie Abb. 1 zeigt, führen die Signalverschiebungen der olefinischen Protonen  $H_a$  und  $H_b$  in 1b mit steigenden Konzentrationen an  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  zu einem Spektrum, in dem die olefinischen Protonen Teil eines ABX-Systems sind, wie man es für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte, cyclische Sulfoxide erwartet und wie es für 2.3-Dihydro-4H-thiopyran (1a) gefunden wird (siehe Tab. 1).

### 3.3 Sulfoxide als Lewisbasen: Die Rolle des freien Elektronenpaares am Schwefel

Die freien Elektronenpaare am Schwefel in Thioäthern besitzen basische und nucleophile Eigenschaften. Die Fähigkeit, Protonen, Lewissäuren oder leere Orbitale von Übergangsmetallen aufzunehmen und Salze und Komplexe zu bilden, sind lange bekannt (Lit. 27).

Auch Sulfoxide zeigen basische und nucleophile Eigenschaften und sind zur Komplexbildung befähigt (Lit. 28, 29). In den meisten Fällen fungiert ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs als Donor. Bei den Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen mit Tetrahydrothiophen-1-oxid oder Dimethylsulfoxid als Liganden soll jedoch die Koordination am Schwefelatom erfolgen (Lit. 29). Alkylierung erfolgt in Sulfoxiden im allgemeinen gleichfalls am Schwefel, während Protonierung sowohl in Sulfoxiden als auch in Sulfonen am Sauerstoff stattfindet.



**Abb. 1** Induzierte Verschiebungen der olefinischen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale mit steigenden Konzentrationen an  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  (in  $\text{CDCl}_3$ )

### 3.4 EDA-Komplexe der cyclischen Thioenoläther mit Tetracyanäthylen (TCNE) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (AcE)

Die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Thioäther 1a-5a mit TCNE, sowie der unsubstituierten Thioäther 1a und 3a mit AcE, verlaufen über teilweise stark gefärbte EDA-Komplexe (siehe auch Kap. 4). Ihre längstwelligen Absorptionsmaxima sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max.}$ ) verschiedener EDA-Komplexe

| Donor     | Akzeptor | EDA-Komplex<br>( $\lambda_{\max.}$ , nm) | Lösungsmittel   |
|-----------|----------|------------------------------------------|-----------------|
| <u>1a</u> | AcE      | 426                                      | Methylenchlorid |
| <u>1a</u> | AcE      | 448                                      | Acetonitril     |
| <u>3a</u> | AcE      | 430                                      | Acetonitril     |
| <u>1a</u> | TCNE     | 578                                      | Methylenchlorid |
| <u>2a</u> | TCNE     | 554                                      | Methylenchlorid |
| <u>1d</u> | TCNE     | 462                                      | Methylenchlorid |

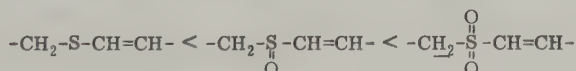
Wie Thioenoläther so ergeben auch Enoläther mit TCNE stark gefärbte Lösungen, welche in Abhängigkeit von der Ätherkomponente mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten verblassen und zu Produkten abreagieren.

In allen Fällen zeigen diese EDA-Komplexe eine breite unstrukturierte Absorptionsbande.

Vergleicht man 2,3-Dihydro-4H-thiopyran (1a) ( $\lambda_{\max.}$  : 578 nm) mit dem entsprechenden cyclischen Enoläther (1d) ( $\lambda_{\max.}$  : 462 nm), so stellt man für den TCNE-Komplex von 1a eine Rotverschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums fest. Die erhöhte Elektronendonorfähigkeit des Schwefels in 1a gegenüber dem Sauerstoff in dem entsprechenden cyclischen Enoläther 1d sollte auch in einem geringeren Ionisierungspotential von 1a zum Ausdruck kommen.

### 3.5 Einfluß der Gruppe -XR (X = S, SO, SO<sub>2</sub>) auf die Reaktivität einer benachbarten C=C-Doppelbindung

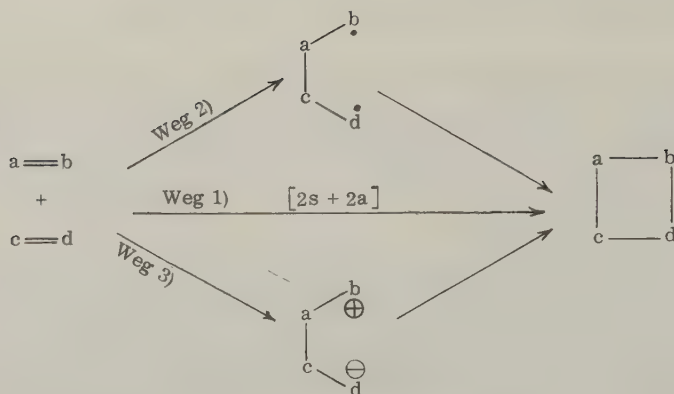
- a) Die Wechselwirkung von p-Orbitalen einer benachbarten C=C-Doppelbindung mit den d-Orbitalen des Schwefels sollte in  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Thioäthern, Sulfoxiden und Sulfonen von ähnlicher Bedeutung sein. Die verminderte Ladungsdichte am  $\beta$ -C-Atom (vgl. Resonanzformel B, C, Seite 1) begünstigt Cycloadditionen mit nucleophilen Mehrfachbindungen.
- b) Das freie Elektronenpaar am Schwefel in Thioäthern und Sulfoxiden kann gleichfalls mit p-Orbitalen einer benachbarten C=C-Doppelbindung in Wechselwirkung treten. Die erhöhte Elektronendichte am  $\beta$ -C-Atom (vgl. Resonanzformel A, S. 1) sollte Cycloadditionen mit elektrophilen Mehrfachbindungen begünstigen, ähnlich wie in Enoläthern und Enaminen.
- Mit diesem Resonanztyp in Einklang steht die Abnahme der Kraftkonstanten der C=C-Streckschwingung und die diamagnetische Abschirmung des  $\beta$ -H-Atoms in Vinylthioäthern (siehe Kap. 3.1.1 und 3.2). In Sulfoxiden wird diese Resonanz nicht beobachtet (siehe Kap. 3.1.2-3.1.4) und in Sulfonen kann sie selbstverständlich nicht auftreten.
- c) Mit wachsender Oxidationsstufe des Schwefels nimmt der -J-Effekt der Gruppe -XR zu. Die Aciditäten (Lit. 30) und chemischen Verschiebungen von  $\alpha$ -Methylenprotonen nach tieferem Feld (siehe Tab. 1) nehmen deshalb in der Reihenfolge zu:



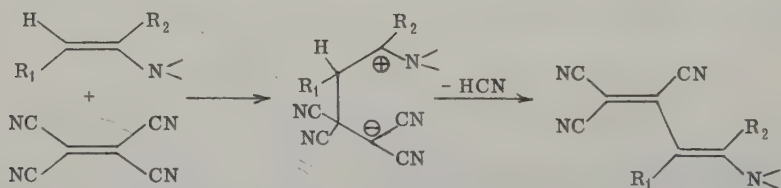
### 4 Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen

Thermische [2s + 2s]-Cycloadditionen sind nach den Regeln von Woodward und Hoffmann "verboten" (Lit. 31). Synchron können [2s + 2a]-Cycloadditionen ablaufen, die jedoch aus sterischen Gründen schwierig zu realisieren sind (siehe Schema 1, Weg 1). Die überwiegende Mehrzahl der thermischen [2 + 2]-Cycloadditionen verlaufen über intermediär auftretende Zwischenstufen, die entweder 1,4-Dipole oder 1,4-Diradikale sein können (siehe Schema 1, Weg 2 und 3).

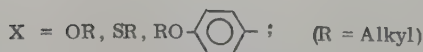
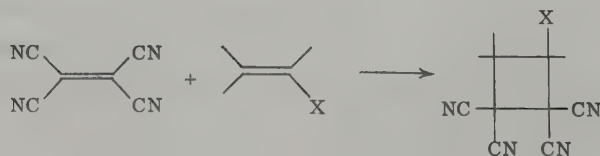
Schema 1:



Reagiert ein elektrophiles Olefin mit einem nucleophilen, so kann eine zwitterionische Zwischenstufe durchlaufen werden. Die dabei auftretenden Ladungen können durch Substituenten stabilisiert werden. Die Stabilisierung der Zwischenstufe durch geeignete Substituenten kann soweit gehen, daß die Zwischenstufe isolierbar wird (Lit. 32, 33). So reagiert TCNE, das zu den elektrophilsten Olefinen der organischen Chemie gehört, mit Enaminen bei  $-40^{\circ}\text{C}$  zu stabilen 1.4-Dipolen, welche bei Raumtemperatur Blausäure abspalten (Lit. 32, 34):



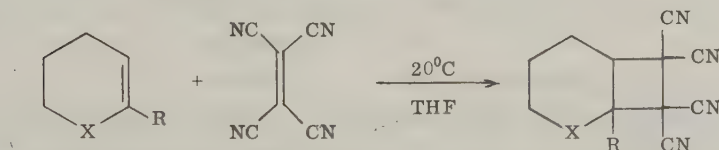
Mit Enoläthern, p-Alkoxystyrolen und acyclischen Thioenoläthern werden Cyclobutan-derivate gefunden (Lit. 35):



#### 4.1 [ 2 + 2 ]-Cycloadditionen von TCNE an die cyclischen Thioenoläther 1a-5a

Läßt man eine Lösung von TCNE zu einer Lösung eines cyclischen Enoläthers oder Thioenoläthers tropfen, so bildet sich spontan die Farbe des EDA-Komplexes (siehe Kap. 3.4). Das Verblässen der Farbe ist mit einer geringen Erwärmung und der Bildung der bicyclischen Produkte verbunden.

Tabelle 3 TCNE-Addukte von 1a, 2a und 1d

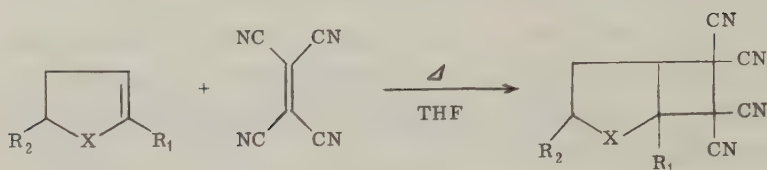


| Edukt     | X | R               | Farbe des EDA-Komplexes | Reakt.zeit in THF <sup>+) </sup><br>min. | Addukt   |
|-----------|---|-----------------|-------------------------|------------------------------------------|----------|
| <u>1a</u> | S | H               | tiefblau                | 5                                        | <u>6</u> |
| <u>2a</u> | S | CH <sub>3</sub> | tiefblau                | < 5                                      | <u>7</u> |
| <u>1d</u> | O | H               | blutrot                 | 240                                      |          |

<sup>+)</sup>  Zeit zur Entfärbung der Lösung

Als Lösungsmittel fanden neben Tetrahydrofuran (THF) auch Methylenchlorid und Acetonitril Verwendung. Die Umsetzung war quantitativ und führte zu kristallinen, farblosen, schwerlöslichen Cyclobutanderivaten.

Tabelle 4 TCNE-Addukte von 3a, 4a, 5a und 5d



| Edukt     | X | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>                    | Reakt.temp. <sup>2)</sup><br>°C | Farbe des<br>EDA-Kompl. | Reakt.zeit <sup>1)</sup><br>min. | Addukt   |
|-----------|---|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------------|----------|
| <u>3a</u> | S | H               | H                                 | -10 <sup>0</sup>                | tiefblau                | 5                                | <u>8</u> |
| <u>4a</u> | S | CH <sub>3</sub> | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | -25 <sup>0</sup>                | tiefblau                | 1                                | <u>9</u> |
| <u>5a</u> | S | CH <sub>3</sub> | H                                 | -10 <sup>0</sup>                | tiefblau                | < 5                              |          |
| <u>5d</u> | O | CH <sub>3</sub> | H                                 | +20 <sup>0</sup>                | blutrot                 | < 1 <sup>2)</sup>                |          |

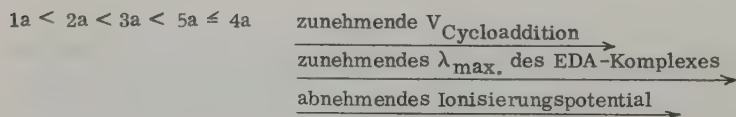
<sup>1)</sup> Zeit zur Entfärbung der Lösung

<sup>2)</sup> bei -10<sup>0</sup> wurde auch nach mehreren Stunden keine Entfärbung des EDA-Komplexes festgestellt

#### 4.1.1 Geschwindigkeit der [2 + 2]-Cycloaddition;

##### Strukturelle Variation der Thioenolätherkomponente

Thioenoläther/TCNE-Komplexe absorbieren längerwellig als die vergleichbaren Enoläther/TCNE-Komplexe (siehe Kap. 3.4), entsprechend einem geringeren Ionisierungspotential der Thioenoläther. Wie die Tabellen 3 und 4 zeigen, reagieren Thioenoläther und Enoläther umso schneller zu den Produkten ab, je kleiner ihre Ionisierungspotentiale <sup>3)</sup> sind:



<sup>3)</sup> d.h. je höher ihre HOMO-Energien liegen.

$\alpha$ -Methylgruppen beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit, im Einklang mit einem Mehrstufenprozeß, bei welchem ein  $\alpha$ -Carbeniumion durch eine Methylgruppe stabilisiert wird (vgl. Schema 2).

Fünfgliedrige Thioenol- und Enoläther sind bei der  $[2 + 2]$ -Cycloaddition viel reaktiver als ihre sechsgliedrigen Homologen. Dies kann der Abnahme von Winkelspannungen und konformativen Spannungen im fünfgliedrigen Ring zugeschrieben werden (Lit. 36, 37).

#### 4.1.2 Lösungsmiteleinfluß

Die Geschwindigkeit der Cyclobutanbildung zwischen TCNE und den Thioenoläthern 1a-4a nimmt mit steigender Solvenspolarität zu. Wie mit 1a in Tab. 5 gezeigt wird, lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Cyclobutanringbildung mit den  $E_T$ -Werten der Lösungsmittel (Lit. 38) korrelieren.

Tabelle 5 Lösungsmiteleinfluß auf die Geschwindigkeit der Cyclobutanringbildung von TCNE mit 1a (bei 20°C)

| Solvens          | $E_T$ <sup>1)</sup> | Reakt.zeit <sup>2)</sup><br>min |
|------------------|---------------------|---------------------------------|
| Tetrahydrofuran  | 37,4                | ca. 5                           |
| Methylenchlorid  | 41,1                | ca. 3                           |
| Dimethylsulfoxid | 45,0                | Zersetzung                      |
| Acetonitril      | 46,0                | < 1                             |

<sup>1)</sup> nach K. Dimroth und C. Reichardt (Lit. 38)

<sup>2)</sup> Zeit zur Entfärbung des EDA-Komplexes

Zunehmende Solvenspolarität fördert nicht nur die Ringbildung sondern auch die Dissoziation der Addukte 6-9 in die Ausgangskomponenten, wie das erneute Auftreten der Farbe des EDA-Komplexes bei Verwendung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Äther 3a, 4a und 5d zeigt. Alle bicyclischen Reaktionsprodukte sind als Feststoffe stabil. Sie lassen sich ohne wesentliche Zersetzung aus Methylenchlorid/n-Hexan umkristallisieren. In den polaren Lösungsmitteln Aceton und Acetonitril tritt jedoch bei Verwendung der TCNE-Addukte 8 und 9 partielle Dissoziation in die Ausgangskomponenten auf (Farbe des EDA-Komplexes). Verwendet man Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, so erfolgt Blausäureabspaltung, wahrscheinlich unter Bildung des Tricyanvinylierungsproduktes, das jedoch nicht gefaßt werden konnte. Die Blausäureabspaltung tritt auch ein, wenn man die fünfgliedrigen Thioenoläther 3a und 4a bei Raumtemperatur mit TCNE in Acetonitril um-

setzt. Erst bei tieferen Temperaturen reagieren sie zu den Cyclobutanen ab (siehe Tab. 4).

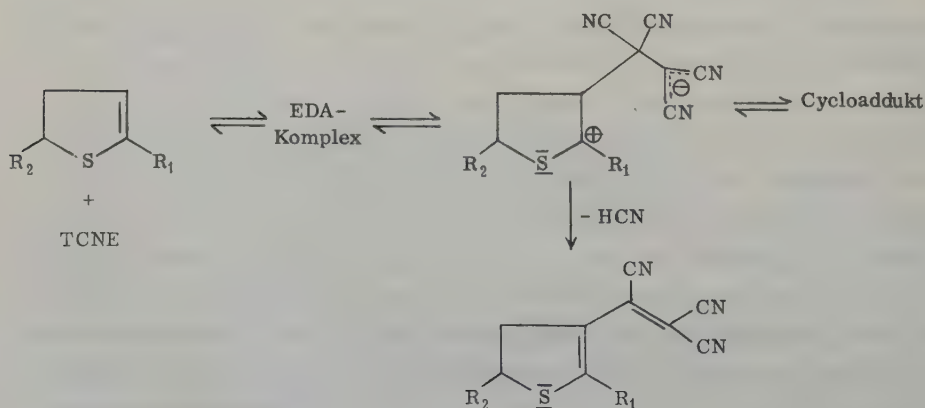
Die sechsgliedrigen Homologen bilden auch bei Raumtemperatur mit TCNE in Acetonitril ohne Zersetzung Cyclobutane.

Cycloreversion scheint also nur bei den reaktivsten fünfgliedrigen Thioenoläthern von Bedeutung zu sein. Entsprechend verhalten sich die Enoläther (Lit. 36). Während das TCNE-Addukt an 2.3-Dihydro-4H-pyran (1d) in Acetonitril stabil ist, spaltet das entsprechende Addukt an 5-Methyl-2.3-Dihydrofuran (5d) in die Ausgangsprodukte zurück.

#### 4.1.3 Zum Mechanismus der TCNE-Addition

Die ersten Untersuchungen über  $[2 + 2]$ -Cycloadditionen von TCNE mit elektronenreichen Doppelbindungen gehen auf WILLIAMS, WILEY und McKUSICK zurück (Lit. 35), die bereits einen Zweistufenmechanismus diskutierten. Durch die Arbeiten von HUISGEN und Mitarbeitern wurde dieser Mechanismus bewiesen, wobei die Bildung der zwitterionischen Zwischenstufe als geschwindigkeitsbestimmend erkannt wurde (Lit. 36, 39). Im Lösungsmittel Acetonitril soll der 1.4-Dipol über etwa gleich hohe Barrieren cyclisieren oder zurück in die Komponenten dissoziieren. Die Cyclisierung ist gleichfalls reversibel, doch scheint sie im Falle der Enoläther sehr langsam zu verlaufen. Damit ergibt sich für die TCNE-Addition folgendes Schema, welches auch für cyclische Thioenoläther Gültigkeit besitzen sollte:

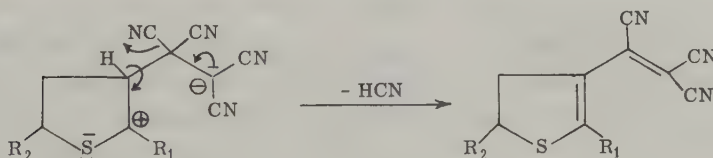
Schema 2:



Folgende Befunde lassen sich mit Schema 2 zwanglos erklären:

1. Alkylsubstituenten ( $R_1 = CH_3$ ) stabilisieren ein intermediäres Carbeniumion und senken die zum Zwitterion führenden Übergangszustände. Demnach wird die Umsetzung von TCNE mit cyclischen Thienoläthern durch eine  $\alpha$ -Methylgruppe stark beschleunigt, aber auch die Dissoziation der Addukte begünstigt.
2. Neben der induktiven Stabilisierung der Carbeniumladung durch Alkylsubstituenten besitzt die mesomere Stabilisierung durch X Gewicht. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung von TCNE mit cyclischen Thienoläthern verglichen mit den entsprechenden Enoläthern zeigt, daß der Schwefel eine Carbeniumladung viel wirksamer delokalisieren kann als Sauerstoff.
3. Die Abspaltung von Blausäure aus dem 1,4-Dipol ist plausibel. Im Falle der fünfgliedrigen Thienoläther 3a und 4a kann sie sowohl von der Seite der Edukte als auch von der Seite der Produkte her verwirklicht werden, so daß die Annahme einer dipolaren Zwischenstufe vernünftig ist.
4. Alle Reaktionsschritte sind reversibel. Beweis dafür ist das erneute Auftreten der Farbe des EDA-Komplexes beim Lösen der Addukte in Dimethylsulfoxid.

Bei der Blausäureabspaltung handelt es sich wahrscheinlich um folgenden zum  $\beta$ -Tricyanvinylierungsprodukt führenden Reaktionsverlauf:



Tricyanvinylierung unter Abspaltung von HCl wird häufig bei der Umsetzung von Enoläthern und Enaminen mit Tricyanvinylchlorid beobachtet (Lit. 32).

#### 4.1.4 Weitere Additionsversuche

Elektronenarme Olefine wie Fumarsäuredinitril und die Derivate des Maleinsäureanhydrids ergeben mit den cyclischen Thienoläthern 1a-4a zwischen Raumtemperatur und 80°C (Sdp. des Benzols) keine Cycloaddukte. EDA-Komplexe, wie sie mit TCNE und AcE auftreten werden jedoch auch mit 1a und 3a beobachtet. Diese Komplexe absorbieren bei sehr viel kürzeren Wellenlängen (ca. 430 nm) als die entsprechenden TCNE-

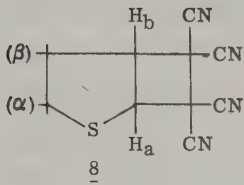
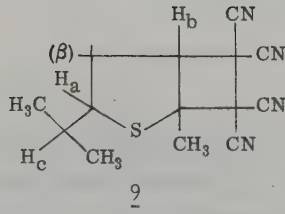
Komplexe (siehe Kap. 3.4).

Die Umsetzung von TCNE mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxiden und Sulfonen führte zu keinen Produkten. Beim Zutropfen einer Lösung von TCNE zu einer Lösung eines cycl. Sulfoxides resultierte eine schmutzigrüne Lösung, ohne daß es zu einer Reaktion kam. Die entsprechende Lösung des Sulfons und TCNE blieb, wie zu erwarten war, farblos.

#### 4.1.5 Strukturaufklärung der TCNE-Addukte: IR, $^1\text{H}$ -NMR, MS

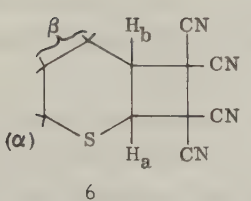
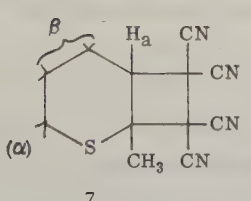
Die CHS-Analysen entsprechen den Erwartungen. Die massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewichte stimmen ebenfalls mit  $[2 + 2]$ -Cycloaddukten überein. Das Fehlen von Doppelbindungsbanden im IR, die Abwesenheit olefinischer Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR und die Absorption von Nitrilfunktionen bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  sind mit den angenommenen Cyclobutanstrukturen vereinbar.

Tabelle 6 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR von 8 und 9 (in Hexadeuteroacetone)

|                                                                                              | $\text{H}_x$       | $\delta$ (ppm) | Multipl. | J (Hz) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|----------|--------|
|  <p>8</p>   | $\text{H}_a$       | 5.05           | d        | 9      |
|                                                                                              | $\text{H}_b$       | 4.50           | m        | -      |
|                                                                                              | $2\text{H}_\alpha$ | 3.25           | m        | -      |
|                                                                                              | $2\text{H}_\beta$  | 2-3            | m        | -      |
|                                                                                              |                    |                |          |        |
|  <p>9</p> | $\text{H}_a$       | 4.05           | m        | -      |
|                                                                                              | $\text{H}_b$       | 3.80           | m        | -      |
|                                                                                              | $\text{H}_c^+)$    | 2.0            | m        | -      |
|                                                                                              | $2\text{H}_\beta$  | 2.60           | m        | -      |
|                                                                                              | $2\text{CH}_3$     | 1.05           | d        | 6      |
|                                                                                              | $1\text{CH}_3$     | 2.0            | s        | -      |
|                                                                                              |                    |                |          |        |

<sup>+</sup>) von  $1\text{CH}_3$ -Gruppe verdeckt

Tabelle 7 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR von 6 und 7 (in Hexadeuteroacetone)

|                                                                                                   | $\text{H}_x$       | $\delta$ (ppm) | Multipl. | J (Hz) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|----------|--------|
|  <p><u>6</u></p> | $\text{H}_a$       | 4.90           | d        | 9      |
|                                                                                                   | $\text{H}_b$       | 3.75           | m        | -      |
|                                                                                                   | $2\text{H}_\alpha$ | 3.0            | m        | -      |
|                                                                                                   | $4\text{H}_\beta$  | 2.0            | m        | -      |
|                                                                                                   |                    |                |          |        |
|  <p><u>7</u></p> | $\text{H}_a$       | 3.72           | m        | -      |
|                                                                                                   | $2\text{H}_\alpha$ | 3.0            | m        | -      |
|                                                                                                   | $4\text{H}_\beta$  | 2.0            | m        | -      |
|                                                                                                   | $1\text{CH}_3$     | 2.0            | s        | -      |
|                                                                                                   |                    |                |          |        |

Für die vicinalen Kopplungskonstanten  $J_{\text{H}_a, \text{H}_b}$  in den Verbindungen 6 und 8 wird ein Wert von 9 Hz gefunden. Vicinale Kopplungskonstanten sind bei der Konfigurationsermittlung in viergliedrigen Ringen immer unzuverlässig, obwohl bei den Addukten des TCNE an Enoläther die trans-Kopplung stets um 1,4 bis 1,9 Hz größer gefunden wurden als die cis-Kopplung (Lit. 36, 40). Da die Cycloaddition zweistufig verläuft, sollten die bicyclischen Addukte die energetisch günstigere cis-Verknüpfung aufweisen und  $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 9 \text{ Hz}$  für eine cis-Kopplung stehen.

#### 4.2 Thermische $[2 + 2]$ -Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (AcE) an cyclische Enoläther

Neben TCNE und den Derivaten des Maleinsäureanhydrids stellt AcE ein elektrophiles Reagens bei der Synthese heterocyclischer Ringe mittlerer Ringgrößen dar.  $[2 + 2]$ -Cycloadditionen mit aktivierten Doppelbindungen führen zu meist stabilen Cyclobutenen. Dabei erweist sich AcE als weit weniger elektrophil wie TCNE, was auch aus der hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbanden der EDA-Komplexe gegenüber den entsprechenden Komplexen mit TCNE hervorgeht (siehe Tab. 3).

Während die heteroaromatischen Grundkörper Thiophen und Furan in ihrem thermischen Verhalten gegenüber AcE in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden, ist über die entsprechenden Dihydroverbindungen nichts bekannt geworden. So reagiert Furan mit AcE im Sinne einer Diels-Alderaddition zum 7-Oxabicyclo(2.2.1.)hepta-2,5-diensystem (Lit. 41), die sich entgegen einer früheren Behauptung (Lit. 42) photochemisch nicht beeinflussen läßt (Lit. 43).

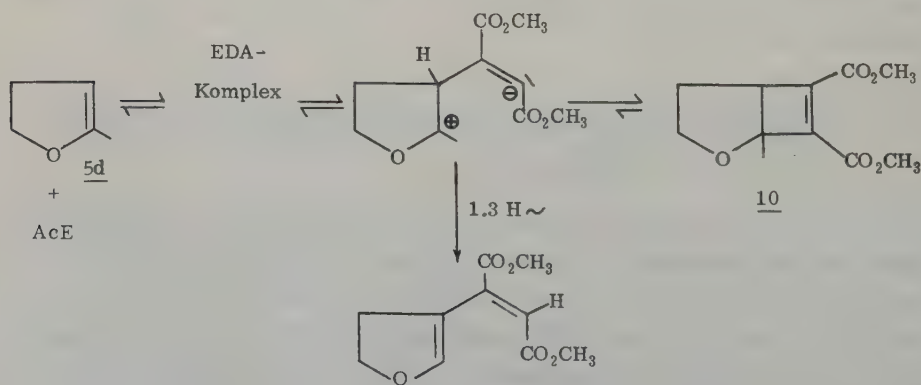
Unter drastischen Bedingungen (Bombenrohr, ca. 160°C) lassen sich auch Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen mit AcE über ein instabiles Diels-Alderaddukt unter Entschwefelung zu den entsprechenden Phthalsäureestern zur Reaktion bringen (Lit. 43). Im Gegensatz zu den Furanversuchen ließ sich aber die Umsetzung von Thiophen mit AcE photo-sensibilisieren, wobei bei Raumtemperatur ebenfalls die entsprechenden Phthalsäure-ester gebildet wurden.

Da die konzertierte  $[2 + 4]$ -Photocycloaddition nur als  $[2s + 4a]$ - bzw.  $[2a + 4s]$ -Addition ablaufen kann und da typische  $^3(n \rightarrow \pi^*)$ -Triplettsensibilisatoren verwendet worden waren, diskutierten die Autoren einen mehrstufigen Reaktionsablauf.

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen mit Furan und Thiophen stellte sich sofort die Frage nach dem Reaktionsverhalten ihrer 2,3-Dihydroderivate im elektronischen Grundzustand und im Anregungszustand.

Ließen wir also AcE bei 50°C mit 5d in Benzol reagieren, so wurden das Cyclobuten 10 und das Vinylierungsprodukt 11 isoliert.

Schema 3:



Der Reaktionsverlauf sollte hier über eine ähnliche 1,4-dipolare Zwischenstufe erfolgen, wie bei der Addition von TCNE angenommen wird. Vor allem die Bildung von 11 macht einen solchen zweistufigen Reaktionsverlauf plausibel, da sich seine Entstehung nur zwanglos durch eine Prototropie im Dipol erklären läßt. Ferner ist das Cyclobuten-addukt bei der Rückflußtemperatur des Toluols ( $110^{\circ}\text{C}$ ) stabil, so daß die Entstehung von 11 aus 10 auszuschließen ist. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die AcE-Addition an Enamine (Lit. 44, 45) und an 2-Alkoxy-6-methyl-2,3-dihydro-4H-pyran (Lit. 46) vorgeschlagen.

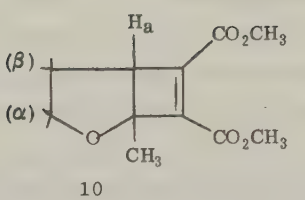
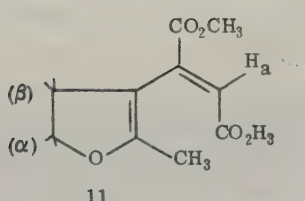
Versuche die unsubstituierten cyclischen Enoläther 2,3-Dihydro-4H-pyran und 2,3-Dihydrofuran mit AcE umzusetzen, waren erfolglos. Es zeigt sich hier ein bemerkenswerter Einfluß einer  $\alpha$ -Methylgruppe auf die Reaktivität. 2-Alkoxy-2,3-Dihydro-4H-pyran, welches keine  $\alpha$ -Methylgruppe besitzt, ist gegenüber AcE gleichfalls inert (Lit. 46).

#### 4.3 Strukturaufklärung der Produkte

Beide Verbindungen 10 und 11 ergeben die gleiche CHS-Analyse. Im Massenspektrum beider Verbindungen treten die Molekülpeaks bei  $\text{M}^+$ : 226 auf, die mit 1:1-Addukten vereinbar sind. Im IR-Spektrum beider Verbindungen absorbieren die Estergruppen bei  $1720$  und  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Die C=C-Valenzschwingungsbande ist bei 11 gegenüber 10 um  $20\text{ cm}^{-1}$  nach längeren Wellenlängen verschoben.

Verbindung 11 zeigt im  $^1\text{H-NMR}$  ein Signal bei  $\delta$  6,65 (s, 1H), welches dem olefinischen Proton  $\text{H}_a$  zugeschrieben wird. Es besitzt eine ähnliche Lage wie das olefinische Proton in vergleichbaren Fumarylderivaten (Lit. 46, 47). Im Fumarsäurediäthylester selbst werden die olefinischen Protonen bei  $\delta$  6,83, im Maleinsäurediäthylester bei  $\delta$  6,28 gefunden.

Tabelle 8 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR von 10 und 11

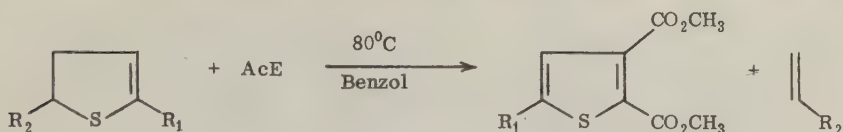
|                                                                                                    | $\text{H}_\text{X}$ | $\delta$ (ppm) | Multipl.             | J (Hz) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------|----------------------|--------|
|  <p><u>10</u></p> | $\text{H}_\text{a}$ | 3,15           | m                    | -      |
|                                                                                                    | $2\text{H}_\alpha$  | 4,10           | m                    | -      |
|                                                                                                    | $2\text{H}_\beta$   | 1,90           | m                    | -      |
|                                                                                                    | $1\text{CH}_3$      | 1,60           | s                    | -      |
|                                                                                                    | $10\text{CH}_3$     | 3,79           | s                    | -      |
|                                                                                                    | $10\text{CH}_3$     | 3,81           | s                    | -      |
|                                                                                                    |                     |                |                      |        |
|  <p><u>11</u></p> | $\text{H}_\text{a}$ | 6,65           | s                    | -      |
|                                                                                                    | $2\text{H}_\alpha$  | 4,40           | t                    | 9      |
|                                                                                                    | $2\text{H}_\beta$   | 2,90           | t                    | 9      |
|                                                                                                    | $1\text{CH}_3$      | 1,67           | s (schwach aufgesp.) |        |
|                                                                                                    | $10\text{CH}_3$     | 3,74           | s                    | -      |
|                                                                                                    | $10\text{CH}_3$     | 3,80           | s                    | -      |
|                                                                                                    |                     |                |                      |        |

5 Thermische Umsetzung der cyclischen Thioenoläther mit AcE

Die fünfgliedrigen cyclischen Thioenoläther 3a-5a zeigen nun gegenüber AcE einen völlig anderen Reaktionsverlauf als cyclische Enoläther. Dieser kann nur schwerlich über eine Cyclobutenzwischenstufe erklärt werden.

So reagieren 3a, 4a und 5a mit AcE bei der Rückflußtemperatur des Benzols zu Thio-  
phendiesterderivaten unter Eliminierung eines Olefins.

Tabelle 9 Produkte und Ausbeuten bei der Umsetzung von 3a, 4a und 5a mit AcE



|           | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>                     |           | R <sub>1</sub>  | Ausb. % <sup>+) </sup> |           | R <sub>2</sub>                     |
|-----------|-----------------|------------------------------------|-----------|-----------------|------------------------|-----------|------------------------------------|
| <u>3a</u> | H               | H                                  | <u>12</u> | H               | 16                     | <u>14</u> | H                                  |
| <u>5a</u> | CH <sub>3</sub> | H                                  | <u>13</u> | CH <sub>3</sub> | 16                     | <u>14</u> | H                                  |
| <u>4a</u> | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | <u>13</u> | CH <sub>3</sub> | 37                     | <u>15</u> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH |

<sup>+)</sup>  nach 6 Stdn. Rückflußkochen in Benzol

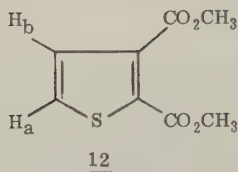
Der Thiophen-2,3-dicarbonssäuredimethylester 12 (Smp.: 35°C) und sein 5-Methyl-derivat 13 (Sdp. 170°C/15 Torr) stellen bekannte Verbindungen dar.

Eine Hilfe zur Erkennung von S-Heterocyclen an ihren Massenspektren besteht darin, daß der Schwefel hauptsächlich aus den zwei Isotopen <sup>32</sup>S (95 %) und <sup>34</sup>S (4 %) besteht. Alle schwefelhaltigen Verbindungen zeigen deshalb ein "M+2"-Ion mit etwa 4 % der Höhe des Molekülpeaks, der das Hauptisotop <sup>32</sup>S enthält (Lit. 48).

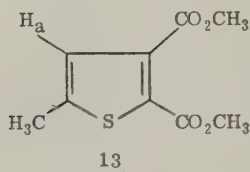
Die osmometrisch bestimmten Molekulargewichte von 205 für 12 (ber.: 200,2) und 230 für 13 (ber.: 214,2) stimmen gut mit den Molekülpeaks M<sup>+</sup>: 200 (12) und M<sup>+</sup>: 214 (13) überein.

Die CHS-Analysen stehen mit den gefundenen Werten in Einklang.

Tabelle 10 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR von 12 und 13 (in  $\text{CDCl}_3$ )



| $\text{H}_x$    | $\delta$ (ppm) | Multipl. | $J$ (Hz) |
|-----------------|----------------|----------|----------|
| $\text{H}_a$    | 7,46           | d        | 4,5      |
| $\text{H}_b$    | 7,27           | d        | 4,5      |
| $20\text{CH}_3$ | 3,89           | s        |          |

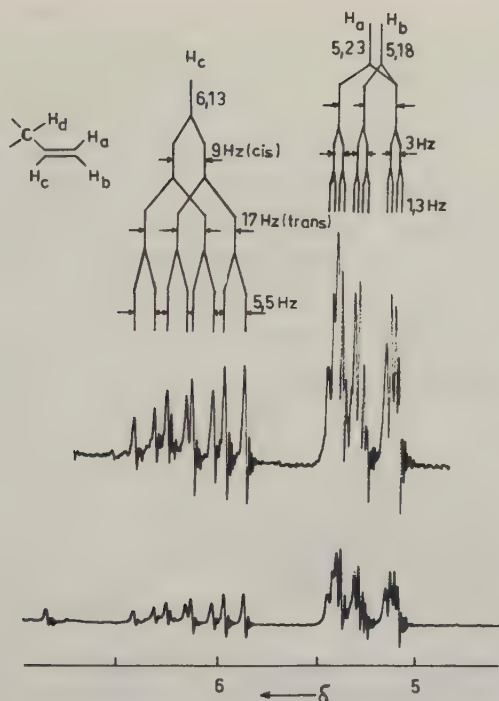


|                 |      |   |   |
|-----------------|------|---|---|
| $\text{H}_a$    | 6,93 | q | 1 |
| $1\text{CH}_3$  | 2,50 | d | 1 |
|                 | 3,86 | s |   |
| $20\text{CH}_3$ | 3,84 | s |   |

Die Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  von 12 erscheinen bei einer Feldstärke, wie man sie für aromatische Protonen erwartet. Sie bilden ein AB-Spektrum mit der Kopplungskonstanten  $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 4,5$  Hz. Vicinale Kopplungskonstanten betragen bei Thiophenen 4,5-5,5 Hz und sind für diese Verbindungsklasse typisch (Lit. 49). Das Signal bei  $\delta$  3,89 von 12 spaltet beim Lösungsmittelwechsel zu Benzol in ein Dublett auf (2  $\text{COOCH}_3$ -Gruppen). Verbindung 13 zeigt gleichfalls das Signal eines aromatischen Protons  $\text{H}_b$ . Ferner wird es durch allylische Kopplung mit der C-5-Methylgruppe ( $J = 1$  Hz) in ein Quartett aufgespalten. Die C-5-Methylgruppe erscheint als Dublett ( $J = 1$  Hz) und besitzt mit  $\delta$  2,50 eine ähnliche Lage wie im 2-Methylthiophen ( $\delta$  2,48).

Die eliminierten Olefine 14 und 15 stellen bei Raumtemperatur Gase dar. Qualitativ werden sie durch die Abscheidung von Braunstein beim Durchleiten des Stickstoffstroms durch eine 0,1molare Kaliumpermanganatlösung nachgewiesen.

Spektroskopisch können die Olefine 14 und 15 durch ihre olefinischen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale identifiziert werden, wenn man die Reaktion im fest verschlossenen NMR-Röhrchen durchführt.



**Abb. 2** Nachweis von **15** durch  $^1\text{H-NMR}$  bei der Umsetzung von **4a** mit AcE;  
(äquimolare Mengen von **4a** und AcE in Benzol;  
Reakt.zeit: 6 Std., Reakt.temp.:  $100^\circ\text{C}$ )

## 5.1 Reaktivität verschiedener Acetylderivate

Sowohl die Dihydrothiophene **3a**, **4a** und **5a**, wie ihre sechsgliedrigen Homologen ergeben mit AcE gelb gefärbte EDA-Komplexe ( $\lambda_{\text{max.}} \approx 430 \text{ nm}$ ; siehe Tab. 3). Jedoch reagieren nur die Fünfringverbindungen bei erhöhten Reaktionstemperaturen zu Produkten ab.

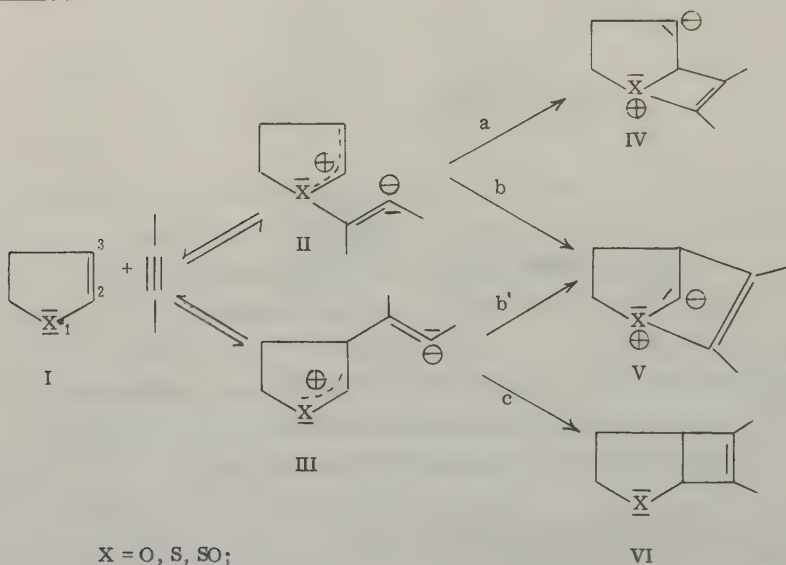
Auch Propiolsäuremethylester ergibt mit cyclischen Thioenoläthern leicht gelb gefärbte EDA-Komplexe. Er reagiert jedoch nur mit **4a** unter Eliminierung von 3-Methylbuten-(1). Diese Reaktion tritt erst oberhalb  $140^\circ\text{C}$  merklich ein.

Die weniger elektrophilen Acetylene wie Phenylpropiolsäuremethylester und Diphenylacetylen bilden keine EDA-Komplexe und reagieren auch bei drastischen Reaktionsbedingungen nicht.

## 5.2 Diskussion der Ergebnisse

In einer cyclischen Verbindung I, in der ein Heteroatom mit freien Elektronenpaaren ( $X = O, S, SO$ ) in konjugierter Stellung zu einer  $C=C$ -Doppelbindung steht, stellen die Zentren X und das  $\beta$ -C-Atom C-3 den bevorzugten Angriffsort eines Elektrophils dar. Handelt es sich bei dem elektrophilen Teilchen um eine elektronenarme Mehrfachbindung, so können dabei die Dipole II und III entstehen, die auf den Wegen b) und b') das  $[2 + 3]$ -Addukt V und auf den Wegen a) und c) die  $[2 + 2]$ -Addukte IV und VI bilden können (siehe Schema 4).

Schema 4:



Welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird, hängt bei gleichen Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) sowohl von der Natur des elektrophilen Agens als auch vom Heteroatom X ab.

Wenn  $X = O$  ist, so führt nur die Bindungsknüpfung am C-3-Atom zu isolierbaren Produkten. 5-Methyl-2,3-dihydrofuran (5d) addiert sowohl TCNE als auch AcE unter Bildung der  $[2 + 2]$ -Cycloaddukte.

Wenn  $X = S$  ist, wie bei den Dihydrothiophenen 3a und 4a, so führt die Reaktion mit TCNE gleichfalls zu  $[2 + 2]$ -Cycloaddukten, nämlich 8 und 9, während der elektro-

phile Angriff des AcE sowohl am S wie am C-3-Atom unter Bildung der Dipole II und III erfolgt sein kann. Über die Wege b bzw. b' würde dann das  $[2 + 3]$ -Addukt V gebildet werden, welches im Sinne einer Retro- $[2 + 3]$ -Cycloaddition zu den beobachteten Thio-phenen 12 und 13 und den Olefinen 14 und 15 fragmentiert.

Wenngleich die Frage nach der Stufigkeit der Reaktion noch offengelassen werden muß, so erscheint eine konzertierte  $[2 + 3]$ -Cycloaddition des AcE an die Positionen 1 und 3 in I mit den Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie durchaus vereinbar.

Bei der Ausbildung des Übergangszustandes sind sechs Elektronen in cyclisch angeordneten Molekülorbitalen angeordnet; er besitzt damit "aromatischen" Charakter (Lit. 50, 51). Die Reaktion sollte deshalb mit einer geringen Aktivierungsenergie ablaufen.

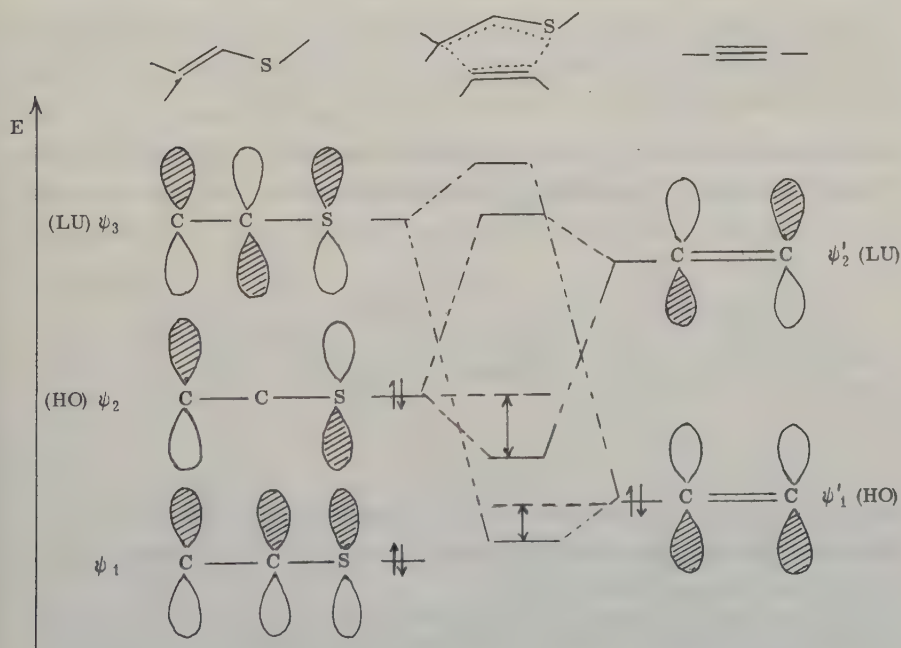
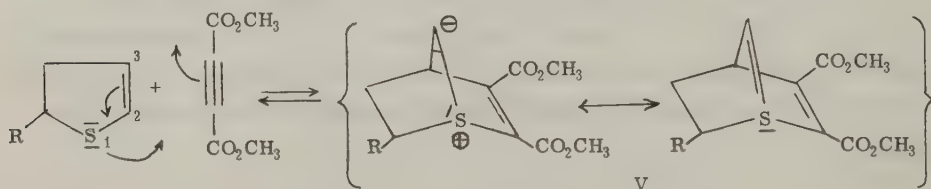


Abb. 3 Qualitatives Orbitalwechselwirkungsschema einer  $[2 + 3]$ -Cycloaddition an Thioenoläther

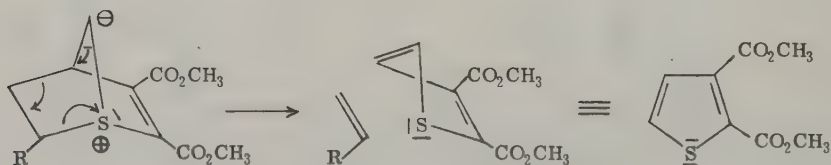
Dennoch beobachtet man die konzertiert ablaufende  $[2 + 3]$ -Cycloaddition einer Mehrfachbindung an die Positionen 1 und 3 der Teilstruktur  $-C=C-X-$  in I nur selten, da dies immer mit einer Ladungstrennung verbunden ist und deshalb meistens zu einer Destabilisierung des Cycloaddukts führt.

Sind an der  $[2 + 3]$ -Cycloaddition Elemente der höheren Perioden beteiligt ( $X = S$  oder  $P-R$ ), so resultieren Dipole mit Ylidcharakter.



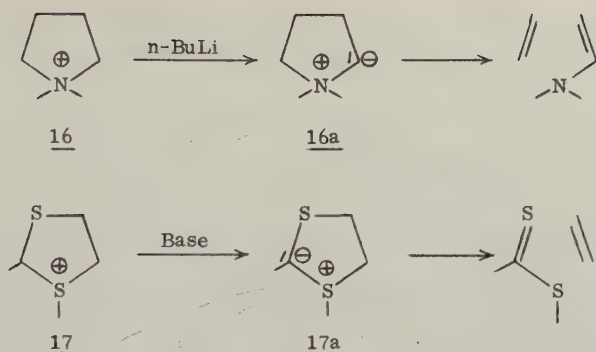
Neben der Stabilisierung durch Coulombwechselwirkung soll vor allem die Delokalisierung der negativen Ladung in tiefer liegende d-Orbitale des Schwefels für die relative Stabilität solcher Sulfoniumylide verantwortlich sein (Lit. 52, 53).

Die ylidartige Zwischenstufe V kann im Sinne einer Retro- $[2 + 3]$ -Cycloaddition zu den Thiophenen 12 und 13 und den Olefinen 14 und 15 fragmentieren.



Das Verschwinden der Formalladungen und die Bildung des aromatischen Thiophensystems im Zuge der Retrosplattung trägt sicher wesentlich zur Triebkraft und Energiebilanz der geschilderten Reaktion bei.

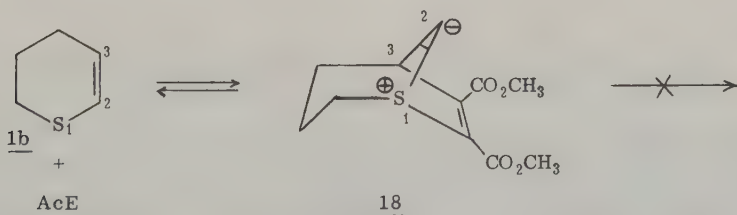
Die Annahme einer Sulfoniumylidzwischenstufe wird auch durch die Arbeiten von Wittig und Tochtermann (Lit. 54) sowie von Weygand und Daniel (Lit. 55) gestützt, welche über eine spontane Fragmentierung der mit starken Basen erzeugten Oniumylide 16a und 17a berichteten.



Die Annahme der Zwischenstufe V erklärt auch die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung von AcE mit **4a** ( $R = \text{isopropyl}$ ) gegenüber derjenigen mit **5a** und **3a** ( $R = H$ ), da 3-Methyl-buten-(1) eine viel bessere Abgangsgruppe darstellt als Äthylen.

Gleichfalls folgt daraus zwanglos das Ausbleiben einer analogen Reaktion mit den Dihydrothiopyranen **1a** und **2a**, da die hier anzunehmende Zwischenstufe **18** nur in die stabilen Ausgangsprodukte zurückspalten kann.

Durch geeignete Akzeptorgruppen, welche die negative Ladung am C-2-Atom wirksam delokalisieren können, sollte die Zwischenstufe **18** stabilisiert und direkt nachgewiesen werden können, was jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.



## 6 Thermische Umsetzung der $\alpha, \beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxide mit AcE

Reaktionsverlauf und Reaktivität der in dieser Arbeit untersuchten  $\alpha, \beta$ -ungesättigten, monocyclischen Thioverbindungen gegenüber elektrophilen Mehrfachbindungen hängen drastisch von der Oxidationsstufe des Schwefels in diesen Verbindungen ab.

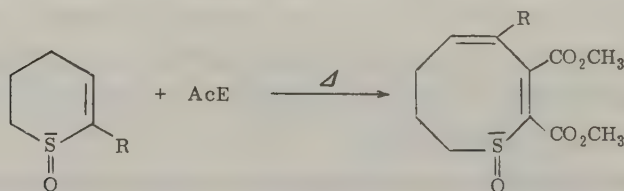
Wie in Kap. 4 berichtet wurde, bilden cyclische Thioenoläther mit TCNE farbige EDA-Komplexe, welche zu Cyclobutan-derivaten abreagieren, während die entsprechenden

S-Oxide zwar EDA-Komplexe bilden, aber nicht zu Cyclobutanderivaten weiterreagieren. Die  $\alpha, \beta$ -ungesättigten, cyclischen S,S-dioxide bilden mit TCNE auch keine EDA-Komplexe mehr.

Wie im vorangegangenen Kap. 5.2 diskutiert wurde, bilden die cyclischen Thioenoläther mit AcE unter  $[2 + 3]$ -Cycloaddition Sulfoniumylide, welche im Sinne einer Retro- $[2 + 3]$ -Cycloaddition zu Thiophenen und Olefinen fragmentieren können. Die entsprechenden S,S-dioxide liefern mit AcE weder EDA-Komplexe noch Additionsprodukte.

Wie nun gezeigt werden soll, addieren  $\alpha, \beta$ -ungesättigte, cyclische S-oxide bei erhöhter Reaktionstemperatur (ab  $80^\circ\text{C}$  in Benzol) gleichfalls AcE. Bei Verwendung von 1b-3b werden jedoch die Ringerweiterungsprodukte 19, 20 und 21 gebildet.

Tabelle 11 AcE-Addukte von 1b und 2b



| Edukt     | R               | Reakt.temp<br>°C | Reakt.zeit<br>Std. | Addukt    | Ausbeute<br>% | Smp.<br>°C           |
|-----------|-----------------|------------------|--------------------|-----------|---------------|----------------------|
| <u>1b</u> | H               | $80^\circ$ +)    | 6                  | <u>19</u> | 9             | 107-108 <sup>0</sup> |
| <u>2b</u> | CH <sub>3</sub> | $20^\circ$ +)    | 120                | <u>20</u> | -             |                      |
| <u>2b</u> | CH <sub>3</sub> | $80^\circ$ +)    | 16                 | <u>20</u> | 12            | 103-104              |
| <u>2b</u> | CH <sub>3</sub> | $110^\circ$ ++)  | 16                 | <u>20</u> | 36            | 103-104              |

+ ) in Benzol    ++ ) in Toluol

Setzt man 3b bei der Rückflußtemperatur des Benzols mit AcE um, so isoliert man das homologe Ringerweiterungsprodukt 21.

Tabelle 12 AcE-Addukt an 3b



| Edukt     | Reakt.temp.<br>°C | Reakt.zeit<br>Stdn. | Addukt    | Ausbeute<br>% | Smp.<br>°C |
|-----------|-------------------|---------------------|-----------|---------------|------------|
| <u>3b</u> | 80 +)             | 6                   | <u>21</u> | 10            | 131-132    |
| <u>3b</u> | 110 ++)           | 6                   | <u>21</u> | 34            | 131-132    |

+) in Benzol    ++) in Toluol

4b reagiert auch bei mehrtägigem Rückflußkochen in Toluol (ca. 110°C) nicht mehr mit AcE. Die mangelnde Reaktionsbereitschaft von 4b ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen.

Die im Vergleich mit AcE weniger elektrophilen Alkine wie Propiolsäuremethylester, Phenylpropiolsäuremethylester und Diphenylacetylen reagieren auch bei der Rückflußtemperatur des Xylols (ca. 140°C) nicht mehr mit den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfoxiden 1b-4b.

#### 6.1 Strukturaufklärung der AcE-Addukte von 1b, 2b und 3b: IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR, MS

Die Strukturaufklärung der bisher unbekannten Verbindungen 19, 20 und 21 erfolgte im wesentlichen durch <sup>1</sup>H-NMR-, IR-, UV- sowie Massenspektren. Die Elementaranalysen und osmometrisch bestimmten Molekulargewichte sind im Einklang mit 1:1-Addukten.

IR: Allen Verbindungen gemeinsam sind die intensiven Esterbanden bei 1740 und 1700 cm<sup>-1</sup>, eine intensive Bande bei 1590 cm<sup>-1</sup>, welche einer konjugierten C=C-Doppelbindung entspricht und eine intensive S=O-Valenzschwingungsbande bei 1070 cm<sup>-1</sup>. Die Bande bei 1070 cm<sup>-1</sup> verschwindet bei der Oxidation des Sulfoxids zum Sulfon mit m-Chlorperbenzoesäure. Anstelle dessen treten die typischen Sulfonbanden bei 1350 und 1160 cm<sup>-1</sup> auf.

UV: Die Produkte absorbieren bei 260-270 nm und 210-220 nm im Lösungsmittel Acetonitril ( $\epsilon \approx 10^4$ ).



Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten lassen sich nur mit einem monocyclischen 2.3-Dihydrothiepin-derivat der Struktur 21 in Einklang bringen. Die starke Verschiebung von  $2\text{H}_\alpha$  nach tiefem Feld ( $\delta$  3,60) weist auf die Nachbarstellung zur Sulfinylgruppe hin.

Die Protonensignale zweier Carbomethoxygruppen erscheinen als Singulets bei  $\delta$  3,67 (3H) und  $\delta$  3,80 (3H).

Ihre magnetische Nichtäquivalenz ist mit der stark unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden  $\text{COOCH}_3$ -Gruppen vereinbar. Das olefinische Proton  $\text{H}_\beta$  ( $\delta$  5,78) wird durch  $\text{H}_\alpha$  in ein Dublett aufgespalten ( $J_{\text{H}_\alpha, \beta} = 8 \text{ Hz}$ ). Dieses erfährt durch allylische Kopplung ( $J = 1 \text{ Hz}$ ) mit den  $\text{H}_\beta$ -Protonen eine weitere schwache Aufspaltung. Für  $\text{H}_\alpha$  resultiert bei  $\delta$  6,70 ein Multiplett.

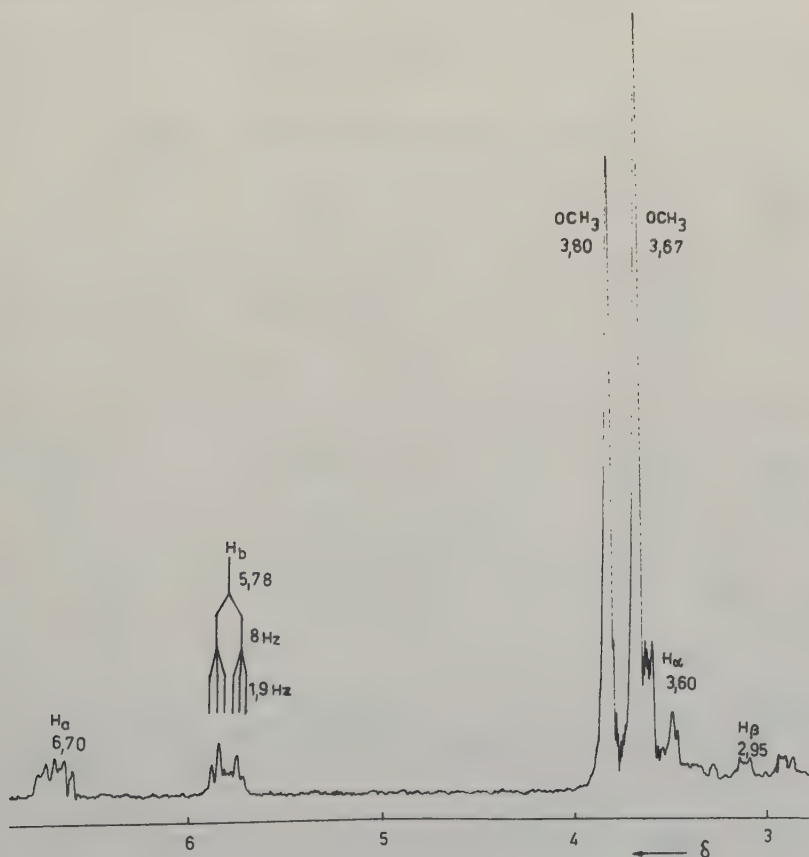
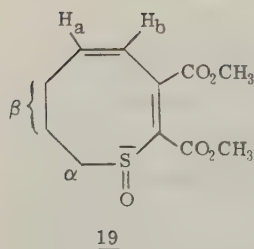


Abb. 4 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 21 (in  $\text{CDCl}_3$ )

Tabelle 14 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 19 (in  $\text{CDCl}_3$ )



| $\text{H}_x$              | $\delta$ (ppm) | Multipl.     | $J$ (Hz)              |
|---------------------------|----------------|--------------|-----------------------|
| $2\text{H}_{\alpha}^{+)}$ | 3,30           | m            |                       |
| $4\text{H}_{\beta}$       | 2,38           | m            |                       |
| $\text{H}_a$              | 6,57           | d (aufgesp.) | $\text{H}_{a,b} = 10$ |
| $\text{H}_b$              | 5,82           | d (aufgesp.) | $\text{H}_{b,a} = 10$ |
| $10\text{CH}_3$           | 3,85           | s            |                       |
| $10\text{CH}_3$           | 3,68           | s            |                       |

+) durch  $10\text{CH}_3$  teilweise verdeckt

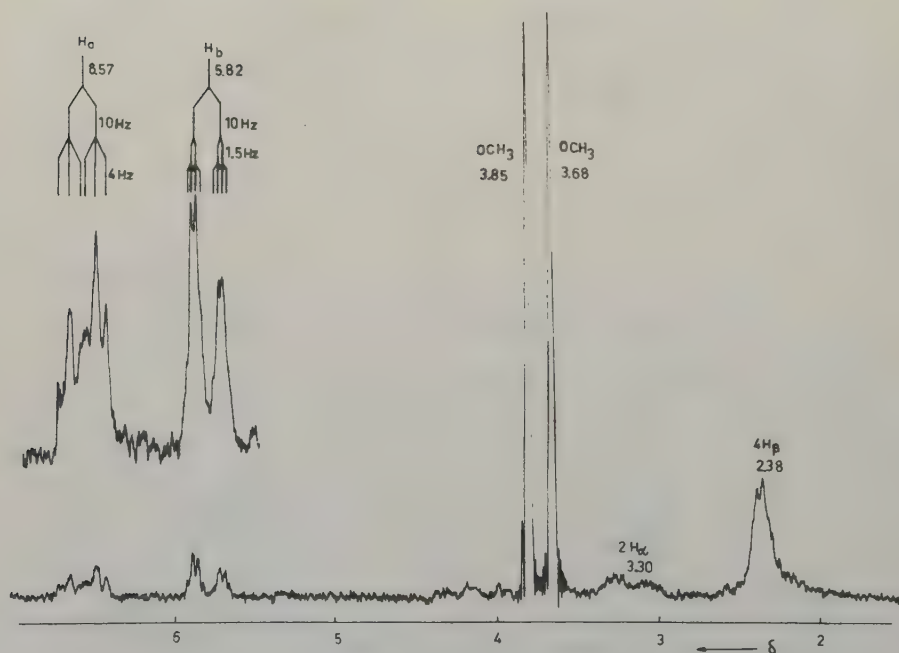
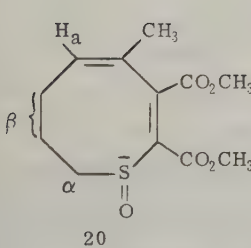


Abb. 5 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 19 (in  $\text{CDCl}_3$ )

Die olefinischen Protonen  $H_a$  und  $H_b$  gehören demselben Spinsystem an wie in Verbindung 21.  $H_b$  ( $\delta$  5,82) wird durch  $H_a$  in ein Dublett ( $J_{H_a,b} = 10$  Hz) aufgespalten und dieses erfährt wiederum durch Allylkopplung eine weitere schwache Aufspaltung ( $J_{H_a,\beta} = 1$  Hz). Die Kopplungskonstante  $J_{H_a,b} = 10$  Hz wird auch im Signal für  $H_a$  ( $\delta$  6,57) beobachtet, jedoch führt die Kopplung mit zwei benachbarten aliphatischen Protonen  $2H_\beta$  zur weiteren Aufspaltung des Dubletts in zwei Triplets ( $J_{H_a,\beta} = 4,5$  Hz), welche sich teilweise überlagern.

Die Kopplungskonstante  $J_{H_a,b} = 10$  Hz wird in 19 um 2 Hz größer gefunden als in 21, entsprechend wachsender Ringgröße (Lit. 49). Sie ist mit einer cis-Kopplung von  $H_a$  und  $H_b$  vereinbar. Mit  $\delta$  3,68 und  $\delta$  3,85 in 19 und 20 wird die unterschiedliche chemische Verschiebung zweier  $\text{COOCH}_3$ -Gruppen von ähnlicher Größe gefunden wie in 21 ( $\delta$  3,80 und  $\delta$  3,67).

Tabelle 15 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 20 (in  $\text{CDCl}_3$ )

| <br><u>20</u> | $H_x$              | $\delta$ (ppm) | Multipl. | $J$ (Hz)                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|----------|---------------------------|
|                                                                                                | $2H_{\alpha}^{+)}$ | 3,15           | m        | $H_{a,\text{allyl.}} = 1$ |
|                                                                                                | $4H_{\beta}$       | 2,30           | m        |                           |
|                                                                                                | $H_a$              | 6,23           | m        |                           |
|                                                                                                | $1\text{CH}_3$     | 1,93           | d        |                           |
|                                                                                                | $10\text{CH}_3$    | 3,85           | s        |                           |
|                                                                                                | $10\text{CH}_3$    | 3,68           | s        |                           |

+) durch  $10\text{CH}_3$  teilweise verdeckt

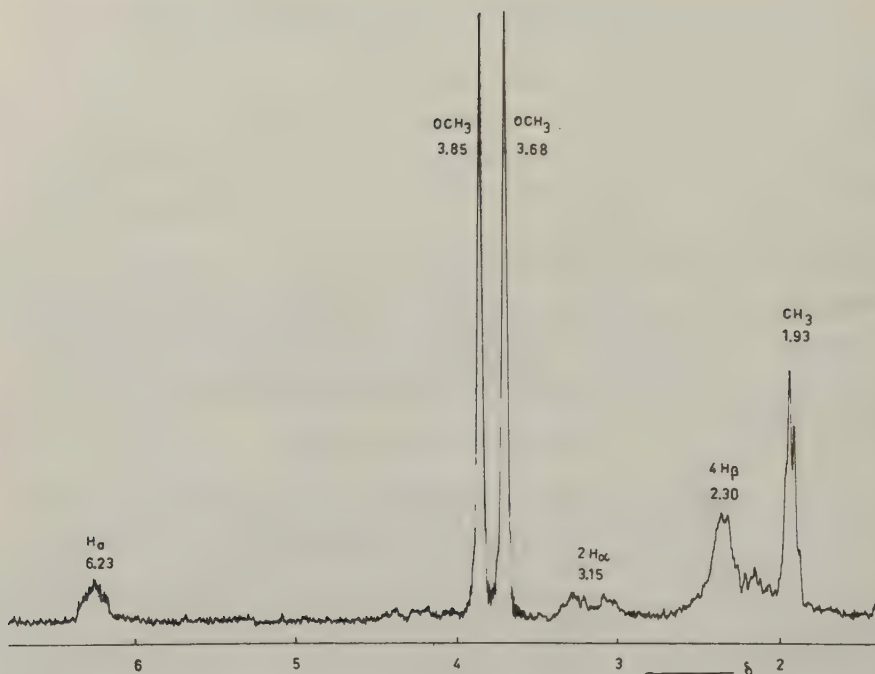
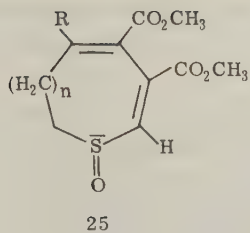
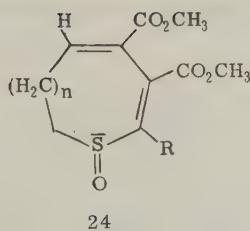


Abb. 6 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 20 (in  $\text{CDCl}_3$ )

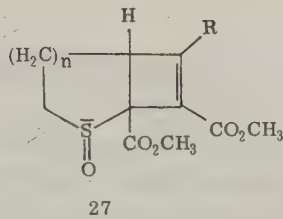
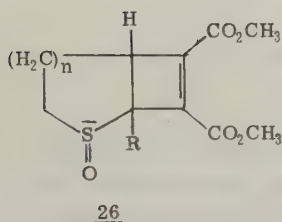
$\text{H}_a$  wird durch benachbarte aliphatische Ringprotonen  $2\text{H}_\beta$  und durch Allylkopplung mit  $1\text{CH}_3$ -Gruppe zu einem Multipllett aufgespalten. Für die Protonen der C-4-Methylgruppe resultiert durch Allylkopplung mit  $\text{H}_a$  ein Dublett ( $J_{\text{H}_a, \text{CH}_3} = 1 \text{ Hz}$ ). Alle übrigen Signale besitzen eine ähnliche Lage wie in 19 und weisen auf den gleichen Strukturtyp hin.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sind nur mit den Strukturen 19, 20 und 21 vereinbar. Monocyclische Strukturen 24 und 25 sollten für einen Rest R ( $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ ), welcher der Sulfinylgruppe benachbart ist, ein Singulett ergeben. Die allylische Aufspaltung für  $\text{R} = \text{CH}_3$  und die große  $J_{\text{H}_a, \text{b}}$ -Kopplungskonstante für  $\text{R} = \text{H}$  sind damit unvereinbar.



$n = 1$  oder  $2$

$R = H$  oder  $CH_3$



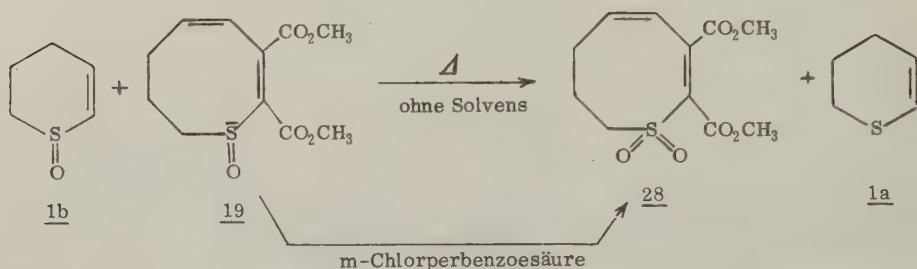
Bicyclische Strukturen wie 26 und 27 ( $R = CH_3$ ) können ausgeschlossen werden, da olefinische Protonen in diesen Strukturen nicht auftreten. Eine bicyclische Struktur 27 ( $R = H$ ) kommt ebenfalls nicht in Betracht, da die vicinale Kopplung von  $H_{\text{Vinyl}}$  mit  $H_{\text{Allyl}}$  in Cyclobutenen wegen des Diederwinkels immer sehr klein gefunden wird ( $J < 1$  Hz; Karplus-Conroybeziehung) (Lit. 49).

Eine Retrospaltung, wie sie bei bicyclischen Verbindungen mit ähnlicher Struktur im Massenspektrum auftritt, wird außerdem nicht beobachtet.

## 6.2 Über das thermische Verhalten des Dihydrothiepin-1-oxids 21 und des Dihydrothiocin-1-oxids 19

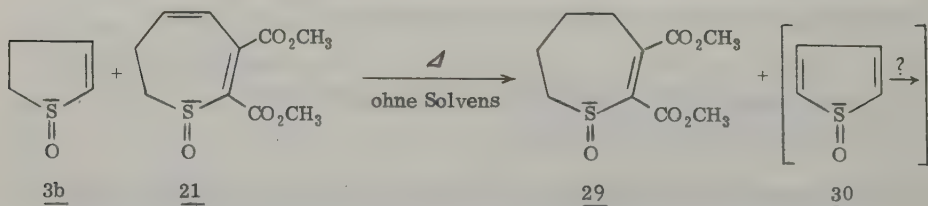
Die verwendeten Ausgangssulfoxide 1b-4b sind mäßig stabile Verbindungen. Während sie in Lösung selbst bei der Rückflußtemperatur des Xylols (ca.  $140^\circ\text{C}$ ) thermisch stabil sind, erfolgt ohne Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen rasche und exotherme Disproportionierung in Thioäther und Sulfon. Diese Disproportionierungsreaktion wird wahrscheinlich durch die Assoziation zweier polarer Sulfoxidgruppen begünstigt.

Wird bei der Isolierung von 19 eine Temperatur von ca. 130°C überschritten, so isoliert man als Hauptprodukt das Sulfon 28 neben wenig 19.



Offenbar erfolgt die Disproportionierung zwischen 1b (nichtumgesetztes Ausgangsprodukt) und 19, da neben dem Sulfon 28 nur der Thioäther 1a gefunden wurde. Die Thermolyse von 19 in Abwesenheit von 1b führt nur zur Verharzung des Produkts. Eine Disproportionierung von 1b und 19 zum Sulfon 1c und dem entsprechenden Thioäther von 19 konnte nicht beobachtet werden.

Bei der entsprechenden Thermolyse des Dihydrothiepin-1-oxids 21 in Gegenwart von 3b tritt eine Disproportionierung in Thioäther und Sulfon nicht mehr auf, vielmehr kommt es zur Hydrierung von 21 zu 29. Die Folgeprodukte des zu erwartenden Thiophen-1-oxids 30 konnten allerdings nicht isoliert werden.

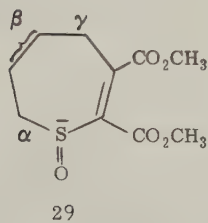


Die Thermolyse von 21 in Abwesenheit von 3b führt zur Verharzung des Produkts. In Lösung findet die Reaktion zwischen 21 und 3b zu 29 genausowenig statt, wie die Reaktion von 19 und 1b zu 28 und 1a.

Die Verbindung 28 zeigt im IR-Spektrum die typischen Sulfonbanden bei 1160 und 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist nahezu identisch mit 19. Für die aliphatischen  $\alpha$ -Methylenprotonen beobachtet man eine paramagnetische Verschiebung, so daß ihr

Signal unter das der Estergruppen zu liegen kommt. Die CHS-Analyse entspricht der Erwartung.

Tabelle 16 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 29 (in  $\text{CDCl}_3$ )



| $\text{H}_x$           | $\delta$ (ppm) | Multipl. |
|------------------------|----------------|----------|
| $2\text{H}_\alpha^{+)$ | 3,45           | m        |
| $2\text{H}_\gamma$     |                |          |
| $4\text{H}_\beta$      | 2,10-2,70      | m        |
| $10\text{CH}_3$        | 3,80           | s        |
| $10\text{CH}_3$        | 3,67           | s        |

+) durch  $10\text{CH}_3$  teilweise verdeckt

Die Verbindung 29 besitzt im Massenspektrum einen um die Masse zwei größeren Molekülpeak ( $\text{M}^+$ : 246) als Verbindung 21. Man beobachtet wiederum das typische Abbauschema von zwei Estergruppen. Die Abwesenheit olefinischer Protonen geht aus den IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eindeutig hervor.

### 6.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzung der untersuchten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Thioverbindungen verläuft nur dann erfolgreich, wenn die Alkinkomponente mit starken Akzeptorgruppen disubstituiert ist und der Schwefel in diesen Verbindungen über ein freies Elektronenpaar verfügt.

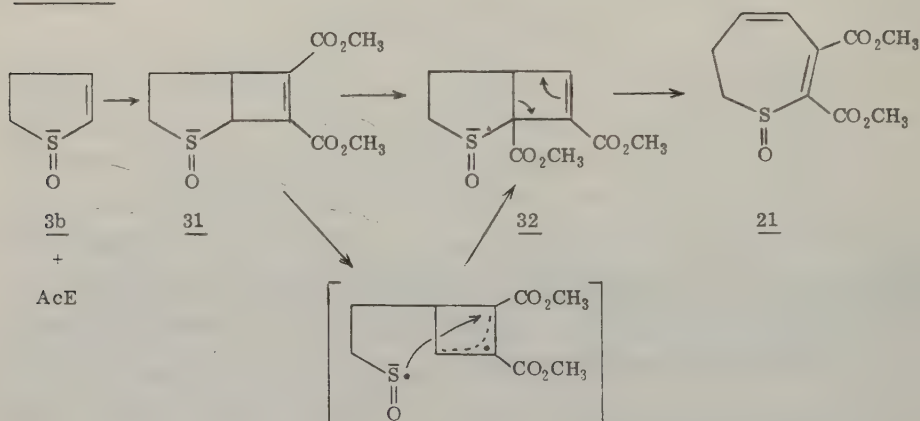
So stellen nach dem Schema 4 von Kap. 5.2 die Zentren S ( $\text{X} = \text{S}$ ) und C-3 der cyclischen Thioenoläther die Reaktionsorte bei der Cycloaddition mit AcE dar, während mit TCNE die Addition ausschließlich an den Kohlenstoffatomen C-2 und C-3 erfolgt.

Bei der Addition von AcE an die Sulfoxide 1b-3b ( $\text{X} = \text{SO}$ ) sind entsprechende Reaktionswege denkbar auf denen die Produktbildung erfolgt sein könnte.

I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  VI (siehe Schema 4, Kap. 5.2)

Es könnte eine zweistufige  $[2 + 2]$ -Cycloaddition von AcE über einen Dipol III an C-2 und C-3 zum Cyclobutenderivat VI eintreten, welches anschließend zum Ringerweiterungsprodukt umlagert. Wie am Beispiel der AcE-Addition an 3b gezeigt, müßte das  $[2 + 2]$ -Cycloaddukt 31 thermisch in das Cyclobutenderivat 32 umlagern, welches dann eine electrocyclische, nach den Woodward-Hoffmannregeln "verbotene" Ringöffnung zu 21 erleidet.

Schema 5:



Bei diesem Reaktionsablauf wäre eine C-S-Bindungsspaltung und Isomerisierung eines Cyclobutenrestes nötig. Für die C-S-Bindung in Dialkylsulfoxiden wurde durch massenspektrometrische Untersuchungen ein Wert von  $66 \pm 7$  kcal/Mol gefunden (Lit. 56, 57), so daß unter unseren Reaktionsbedingungen eine thermische C-S-Bindungsspaltung nicht auftreten sollte. Eine ähnliche Isomerisierung eines Cyclobutenrestes unter C-S-Bindungsspaltung wie in Schema 5 wird bei der photochemischen, unsensibilisierten Cycloaddition von Diphenylacetylen an Benzo-(b)-thiophen diskutiert (Lit. 58, 59). Die Isomerisierung des primären  $[2 + 2]$ -Photoadduktes konnte jedoch nur photochemisch durch Bestrahlen mit energiereichem Licht, jedoch nicht thermisch erzielt werden.

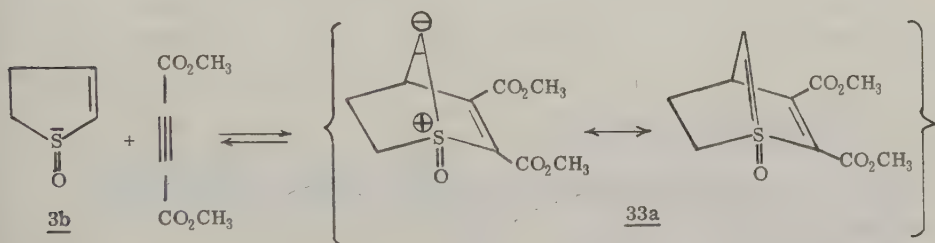
Die thermische Ringöffnung von 32 zu 21 müßte außerdem disrotatorisch in einem nach den Woodward-Hoffmannregeln "verbotenen" Prozeß erfolgen, also eine erhebliche Aktivierungsenergie besitzen. Tatsächlich stellen ähnliche cis-anmulierte Bicyclo-(n.2.0)-alkene thermisch sehr stabile Verbindungen dar (Lit. 58, 59, 60, 61), da der thermisch

"erlaubte" konrotatorische Ringöffnungsprozeß zu einer energetisch ungünstigen trans-Doppelbindung im Ring führen würde.

Man sollte deshalb erwarten, daß eine  $[2 + 2]$ -Cycloaddition von AcE an 3b zu einem isolierbaren bicyclischen Produkt 31 führen sollte. Jedoch konnte weder 31 noch das umgelagerte Produkt 32 nachgewiesen werden, so daß ein  $[2 + 2]$ -Additionsmechanismus sehr unwahrscheinlich ist.

I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  V oder I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  V (siehe Schema 4, Kap. 5.2)

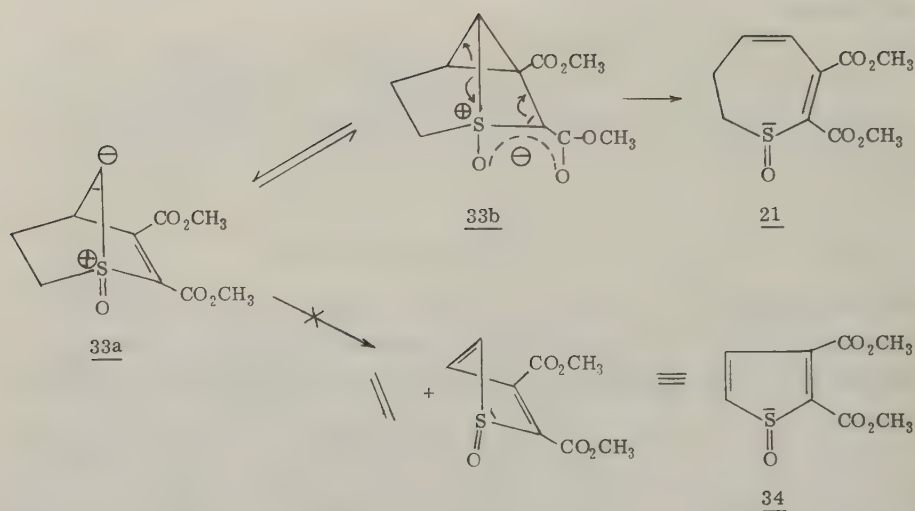
Eine konzertierte bzw. über die Dipole II oder III verlaufende  $[2 + 3]$ -Addition an C-3 und den Schwefel der Sulfoxidgruppe könnte zu einem Oxosulfoniumylid führen, welches gegenüber dem entsprechenden Sulfoniumylid V weiter stabilisiert sein sollte (siehe S. 28) (Lit. 52).



Eine Retrosplattung in Alken und Thiophen-1-oxid 34, entsprechend der in Kap. 5 beschriebenen Fragmentierung des Sulfoniumylids V in Alken und Thiophen wird nicht beobachtet. Dies könnte darauf beruhen, daß wegen des fehlenden aromatischen Charakters des Thiophen-1-oxids keine Triebkraft für die Fragmentierung vorhanden ist.

Hingegen könnte das Ylid 33a mit 33b in einem Gleichgewicht stehen, welches dann zu 21 umlagert. Die Postulierung von 33b ist deshalb plausibel, da die negative Ladung durch den Akzeptor (COOCH<sub>3</sub>) ausgezeichnet stabilisiert werden kann und dies zur Stabilisierung des Oxosulfoniumylids beiträgt (Lit. 52).

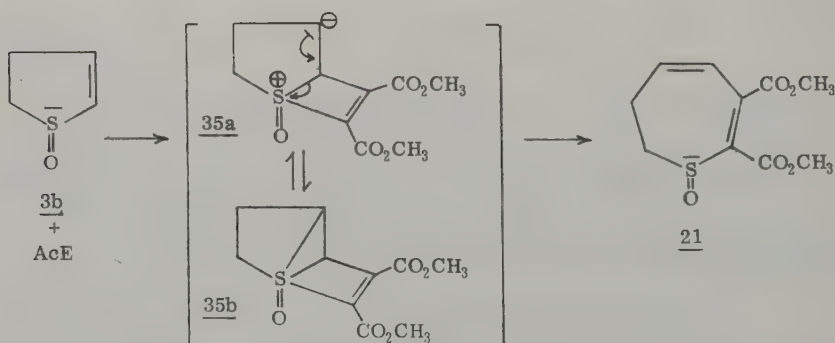
Schema 6:



$\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{IV}$  (siehe Schema 4, Kap. 5.2)

Eine  $[2 + 2]$ -Cycloaddition über einen Dipol II könnte auch an den Schwefel und C-2 erfolgen.

Schema 7:



Sowohl beim  $[2 + 3]$ - wie beim  $[2 + 2]$ -Additionsmechanismus wird das freie Elektronenpaar des Schwefels beansprucht. Es ist deshalb bezeichnend, daß die entsprechenden Sulfone nicht mit AcE reagieren.

Zwischen den Reaktionswegen in Schema 6 und den Reaktionswegen in Schema 7 kann nicht unterschieden werden. Jedoch sollte wegen der größeren Stabilität des Sulfoxoniumylids 33a gegenüber der des Zwitterions 35a die Reaktionsfolge in Schema 6 bevorzugt sein. Ist dabei die Bildung von 33a der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so sollte eine Substitution von H an C-2 durch eine Methylgruppe die Bildungsgeschwindigkeit des Ringerweiterungsproduktes herabsetzen, da die negative Ladung im Ylid 33a durch die Methylgruppe an C-2 destabilisiert wird.

Tatsächlich findet mit den Sulfoxiden 1b und 3b die Ringerweiterung schneller statt als mit 2b.

Die Substitution des C-2-Wasserstoffs durch einen Akzeptorsubstituenten wie eine Cyan-Gruppe könnte zu einem isolierbaren Sulfoxoniumylid führen. Diese Untersuchungen müssen jedoch einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

## 7 Der elektronische Anregungszustand;

### UV-Spektren der cyclischen Thioenoläther, ihrer S-oxide und S,S-dioxide

Die UV-Spektren dieser Verbindungen wurden in Cyclohexan, Acetonitril, Methanol und Wasser aufgenommen. Sie sollten Aussagen über Wechselwirkungen der chromophoren Gruppen  $\text{>S:}$ ,  $\text{>S=O}$  und  $\text{>S(=O)}_2$  mit einer benachbarten C=C-Doppelbindung im elektronisch angeregten Zustand erlauben.

Tabelle 17 UV-Spektren der cyclischen Thioenoläther 1a-4a und ihrer S-Oxide 1b-4b

|              | Cyclohexan                    |                                        | Acetonitril                   |                                        | Methanol                      |                                        | Wasser                        |                                        |
|--------------|-------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|
|              | $\lambda_{\text{max.}}$<br>nm | $\epsilon_{\text{max.}}$<br>l/Mol · cm | $\lambda_{\text{max.}}$<br>nm | $\epsilon_{\text{max.}}$<br>l/Mol · cm | $\lambda_{\text{max.}}$<br>nm | $\epsilon_{\text{max.}}$<br>l/Mol · cm | $\lambda_{\text{max.}}$<br>nm | $\epsilon_{\text{max.}}$<br>l/Mol · cm |
| <u>1a</u>    | 251                           | 2900                                   |                               |                                        | 249                           | 2100                                   |                               |                                        |
| <u>2a</u>    | 227                           | 5400                                   |                               |                                        | 227                           | 5100                                   |                               |                                        |
|              | 251                           | 2600                                   | 251                           | 2600                                   | 250,5                         | 2700                                   |                               |                                        |
| <u>3a</u> +) | 228,6                         | 5300                                   | 228,2                         | 5300                                   | 227,4                         | 5400                                   |                               |                                        |
|              | 263 ++)                       |                                        | 263                           |                                        | 262 ++)                       |                                        |                               |                                        |
|              | 238                           |                                        | 238                           |                                        | 237                           |                                        |                               |                                        |
| <u>4a</u>    | 251 ++)                       |                                        |                               |                                        | 250 ++)                       |                                        |                               |                                        |
|              | 238,4                         | 5200                                   |                               |                                        | 235                           | 5300                                   |                               |                                        |
| <u>1b</u>    | 269                           | 470                                    | 259                           | 630                                    | 249                           | 680                                    | 248                           | 640                                    |
| <u>2b</u>    | 259                           | 620                                    | 251                           | 910                                    | 243                           | 1030                                   | 243                           | 900                                    |
| <u>3b</u>    | 276                           | 250                                    | 264                           | 319                                    | 253                           | 330                                    | 253                           | 320                                    |
| <u>4b</u>    | 265                           | 700                                    | 254                           | 840                                    | 243                           | 1030                                   |                               |                                        |

+) Wegen der ausgeprägten Polymerisationsneigung von 3a sind die  $\epsilon$ -Werte nicht reproduzierbar

++) als Schulter

## 7.1 UV-Spektren der Thioenoläther 1a-4a

### Bandenzuordnung, Solvens- und Substituenteneinflüsse

In den UV-Absorptionsspektren der cyclischen Thioenoläther 1a-4a treten jeweils zwei charakteristische Absorptionsbanden auf (siehe Abb. 7). Das erste, schwächere Maximum ( $\epsilon = 2000-3000$  l/Mol · cm) erscheint zwischen 250 und 260 nm, während das zweite, stärkere Maximum ( $\epsilon = 5000-5500$  l/Mol · cm) zwischen 225 und 240 nm auftritt. Bei den fünfgliedrigen Thioenoläthern 3a-4a überlappen beide Maxima, so daß das langwellige Maximum nur mehr als Schulter zu erkennen ist.

Es fällt auf, daß 3a besonders kleine Extinktionswerte aufweist. 3a besitzt eine ausgeprägte Neigung im Kontakt mit Luftsauerstoff zu polymerisieren, so daß die Verbindung wahrscheinlich während der Messung bereits polymerisiert.

Die Lage der Absorptionsbanden wird von charakteristischen strukturellen Einflüssen im Molekül bestimmt:

- a) Eine C=C-Doppelbindung in Nachbarschaft zum Schwefel, wie in den cyclischen Thioenoläthern 1a-4a, führt im Vergleich mit den entsprechenden  $\beta,\gamma$ -ungesättigten und den gesättigten, cyclischen Thioäthern (Lit. 62, 63) zu einer Verminderung der Anregungsenergie und zu einer Zunahme der Intensität der Absorptionsmaxima. So beobachtet man für das langwellige Maximum in 1a ( $\lambda_{\text{max.}} = 251 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max.}} \approx 3 \cdot 10^3$ ) eine bathochrome Verschiebung von 15 nm gegenüber dem gesättigten Thiopyran ( $\lambda_{\text{max.}} = 236 \text{ nm}$  als Schulter;  $\epsilon_{\text{max.}} \approx 10^2$ ), während die entsprechende  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Verbindung bei  $\lambda = 250 \text{ nm}$  ein Maximum geringer Intensität ( $\epsilon_{\text{max.}} \approx 2 \cdot 10^2$ ) besitzt (Lit. 62).  
Ein zweites Maximum im normalen UV-Bereich wird weder beim gesättigten noch beim  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Thiopyran beobachtet.
- b) Eine Methylgruppe am olefinischen  $\alpha$ -C-Atom in den cyclischen Thioenoläthern 1a-4a läßt die Lage des ersten Maximums unverändert, während das kürzerwellige Maximum geringfügig bathochrom verschoben wird (siehe Abb. 7).
- c) Vergleicht man die fünfgliedrigen cyclischen Thioenoläther 3a und 4a mit ihren sechsgliedrigen Homologen 1a und 2a, so stellt man für die kürzerwelligeren Maxima der fünfgliedrigen Ringe eine Rotverschiebung von ca. 10 nm gegenüber den entsprechenden Maxima der sechsgliedrigen Ringe fest, während die langwelligeren Maxima bzw. Schultern ihre Lage beibehalten ( $\lambda \approx 250 \text{ nm}$ ).
- d) Die UV-Spektren der cyclischen Thioenoläther zeigen nur geringe Lösungsmittel-einflüsse. Während das erste Maximum beim Wechsel vom aprotischen zum protischen Lösungsmittel geringfügig hypsochrom verschoben wird ( $\Delta\lambda \approx 2 \text{ nm}$ ), bleibt die Lage des zweiten Maximums nahezu unverändert (siehe Tab. 17).

Die UV-Spektren der untersuchten Thioenoläther 1a-4a lassen sich so interpretieren, daß im elektronischen Anregungszustand eine  $\pi$ -Delokalisation der Schwefelelektronen-paare erfolgt, wie sie bereits im Grundzustand durch Experimente (siehe Kap. 3) und SCF-Rechnungen (Lit. 64) nachgewiesen wurde.

Ein ähnlicher Extinktionskoeffizient für das kürzerwellige Absorptionsmaximum ( $\epsilon_{\text{max.}} = 3000$ ) wird auch in offenkettigen Vinylthioäthern gefunden (Lit. 7) und dort einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten Thioenoläthersystems zugeschrieben. Damit in Einklang steht die bathochrome Verschiebung des kurzwelligen Maximums bei Methyl-

substitution der C=C-Doppelbindung, wenngleich dieser Effekt nur gering ist.

Die konjugative Wechselwirkung des Schwefelchromophors mit der benachbarten  $\pi$ -Bindung in den cyclischen Thioenoläthern 1a-4a zeigt sich in der bathochromen Verschiebung des kurzwelligen Maximums im Vergleich mit den entsprechenden  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Verbindungen.

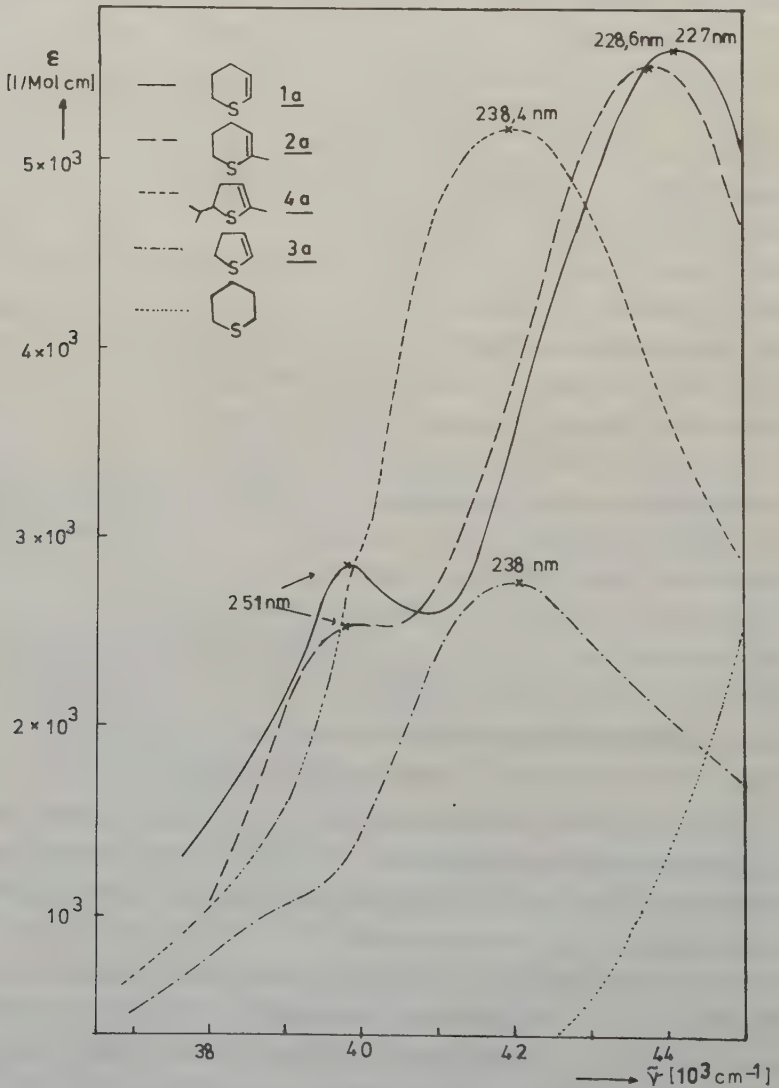


Abb. 7 UV-Spektren der Thioenoläther 1a-4a (in Cyclohexan)

## 7.2 UV-Spektren der S-oxide 1b-4b und der S,S-dioxide 1c und 3c:

### Bandenzuordnung, Solvenseinfluß

Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfone 1c und 3c sind im UV-Bereich bis ca. 200 nm transparent. Die Absorption setzt bei etwa 210 nm ein. Ein Maximum wird im Vakuum-UV um 195 nm angegeben (Lit. 65), welches einer  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung der C=C-Doppelbindung zugeschrieben wird.

Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfoxide 1b-4b besitzen ein charakteristisches Absorptionsmaximum zwischen 280 und 250 nm ( $\epsilon \approx 250-700 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ ). Das Maximum liegt jeweils langwelliger als bei den entsprechenden gesättigten Homologen und den  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Verbindungen (Lit. 65). Ein zweites Maximum wird um 200 nm angegeben. Es besitzt eine ähnliche Lage wie bei den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten cyclischen Sulfonen und wird gleichfalls einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeschrieben.

Die langwelligen Maxima zeigen im Unterschied zu den Thioenoläthern eine beträchtliche Verschiebung in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels (siehe Tab. 17). Die hypsochrome Verschiebung dieser Bande in protischen Lösungsmitteln und ihre geringe Intensität läßt auf einen Symmetrie-verbotenen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Sulfinylchromophor schließen. Wenn man annimmt, daß die hypsochrome Verschiebung dieser Bande in Methanol auf einer Stabilisierung des Grundzustandes des Sulfoxids durch Wasserstoffbrückenbindung beruht, läßt sich die Stärke der Wasserstoffbrücke zu 8 kcal/Mol abschätzen.

Der hypsochrome Effekt und der kleine Extinktionskoeffizient der langstwelligen Absorptionsbande in den untersuchten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxiden 1b-4b weist auf die Anregung eines Elektrons in einem nichtbindenden Orbital hin. Verschiedene Autoren vermuten eine Anregung in ein antibindendes Orbital ( $n \rightarrow \sigma^*$  oder  $n \rightarrow \pi^*$ ) oder in ein d-Orbital des Schwefels ( $n \rightarrow d$ ) (Lit. 65, 66).

Die Frage, ob das angeregte Elektron in einem n-Orbital des Schwefels oder des Sauerstoffs lokalisiert ist, kann letztlich nicht beantwortet werden. Für beide Vorstellungen lassen sich gewichtige Gründe anführen und durch Rechnungen belegen (Lit. 65, 67, 68, 69).

Für die Beteiligung eines n-Elektrons am Schwefel bei der langwelligen Anregung sprechen die Befunde, daß bei der Alkylierung von Sulfoxiden am freien Elektronenpaar des Schwefels und bei der Oxidation zu den Sulfonen keine UV-Absorption im "nahen" UV-Bereich mehr auftritt.

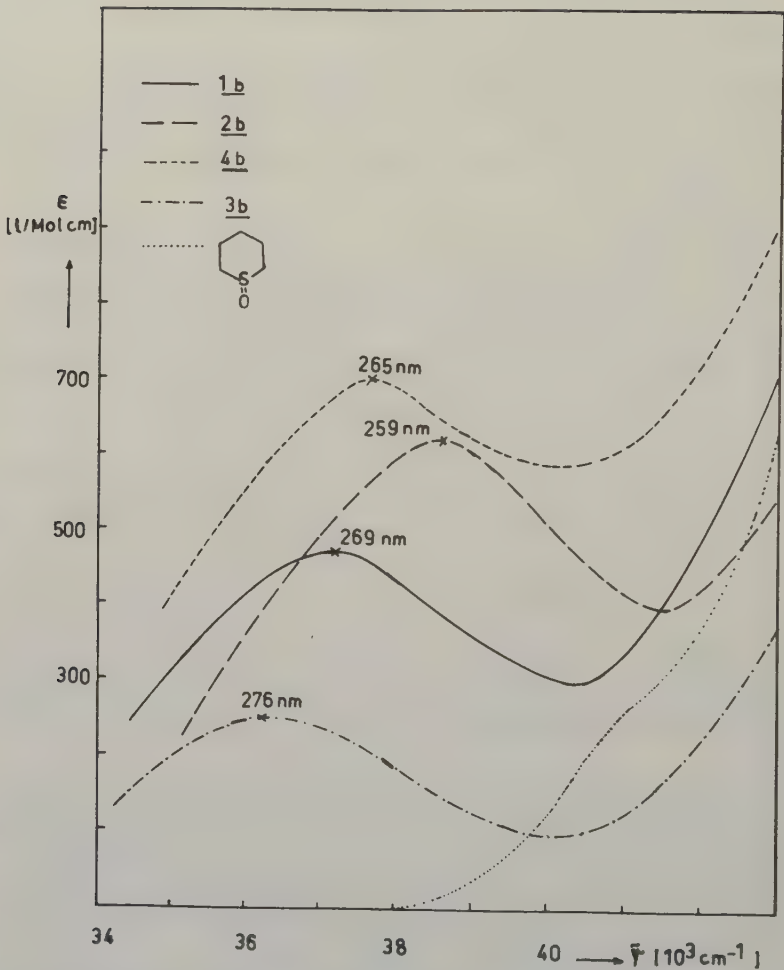


Abb. 8 UV-Spektren der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxide 1b-4b (in Cyclohexan)

Bei einer Wasserstoffbrückenbindung in protischen Lösungsmitteln, welche am Sauerstoff der Sulfinylgruppe erfolgt ( $\text{S}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{OR}$ ), wird natürlich auch die Energie, die zur Anregung eines Elektrons aus dem n-Orbital des Schwefels nötig ist, erhöht. Der hypsochrome Effekt in protischen Lösungsmitteln ist daher nicht geeignet, auf eine  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung am Sauerstoff zu schließen.

CNDO/2-Rechnungen unter Einschluß von 3d-Orbitalen wurden an Dialkylsulfoxiden durchgeführt (Lit. 67, 69). Dabei werden alle Molekülorbitale als beträchtlich delokalisiert gefunden, so daß sich die SO-Bindung als Teil eines komplexeren Gesamtsystems nicht isoliert betrachten läßt.

Cumper (Lit. 66), Prochazka (Lit. 65) und Mitarbeiter vermuteten bereits eine Anregung im n-Orbital des Schwefels. Da das Elektronenpaar am Schwefel vorwiegend 3s-Charakter besitzen sollte und für eine Anregung nicht in Frage kommt, nehmen die Autoren eine  $sp^3$ -Hybridisierung am Schwefel an, wodurch das n-Orbital energetisch angehoben ist.

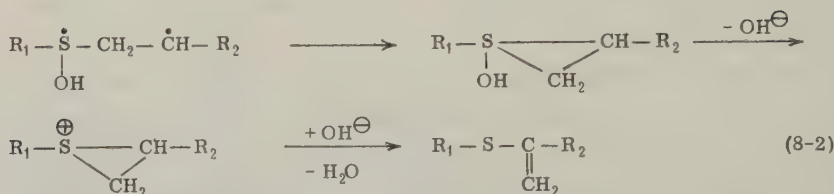
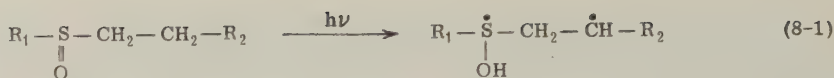
Die energetische Lage des  $n_S$ -Orbitals sollte deshalb von der Geometrie des  $C_2SO$ -Gerüsts abhängen. Berechnungen von Bock (Lit. 69) wurden am Dimethylsulfoxid im CSC- und CSO-Winkelbereich von  $90^\circ$ - $120^\circ$  für die obersten fünf besetzten Molekülorbitale durchgeführt. Dabei stellt das oberste besetzte Orbital (HOMO) ein n-Orbital des Schwefels dar, welches bei kleineren CSC-Bindungswinkeln stabilisiert wird und bei einem Winkel  $CSC \approx 90^\circ$  zufällig mit dem  $\pi_{SO}$ -Orbital entartet.

In einer CNDO/2-Rechnung von Gollnick (Lit. 67) und Mitarbeiter an Dimethylsulfoxid, werden gleichfalls alle Molekülorbitale als beträchtlich delokalisiert gefunden, wobei die Elektronendichte im HOMO am Schwefel am größten ist. Betrachtet man jedoch das LUMO, so stellt man eine weitere Erhöhung der Elektronendichte am Schwefel fest, was jedoch mit einer Erniedrigung der Elektronendichte am Sauerstoff verbunden ist. Damit in Einklang würde eine Anregung im n-Orbital des Sauerstoffs in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital stehen ( $n_O \rightarrow \pi^*$ ). Die Ergebnisse bei der direkten Photolyse von Sulfoxiden mit Cyclohexen als H-Donator (siehe Kap. 8), sprechen gleichfalls für eine  $n_O \rightarrow \pi^*$ -Anregung.

## 8 Direkte Anregung in der längstwelligen Absorptionsbande von 1b ( $\lambda^{exc.} = 254 \text{ nm}$ )

Dialkyl-, Diaryl- und Aryl-Alkylsulfoxide reagieren bei der direkten Photolyse zu einer Anzahl von Produkten. Dabei bilden sich hauptsächlich die entsprechenden Sulfide, Disulfide, Sulfonsäuren und Carbonylverbindungen, die im wesentlichen als Folgeprodukte einer C-S-Bindungsspaltung ( $\alpha$ -Spaltung) anzusehen sind (Lit. 67, 70, 71, 72, 73, 74).

Ferner liefern Dialkyl- und benzoannelierte cyclische Sulfoxide photochemisch induzierte Umlagerungsprodukte, wenn in  $\beta$ -Stellung zur Sulfinylgruppe Wasserstoffatome vorhanden sind (Lit. 75, 76, 77).



Die  $\beta$ -H-Abstraktion durch die Sulfinylgruppe scheint eine bevorzugte Reaktion zu sein, da sie auch bei der Thermolyse von cyclischen Sulfoxiden (Lit. 78) und beim Elektronenstoß im Massenspektrum (Lit. 79) gefunden wird.

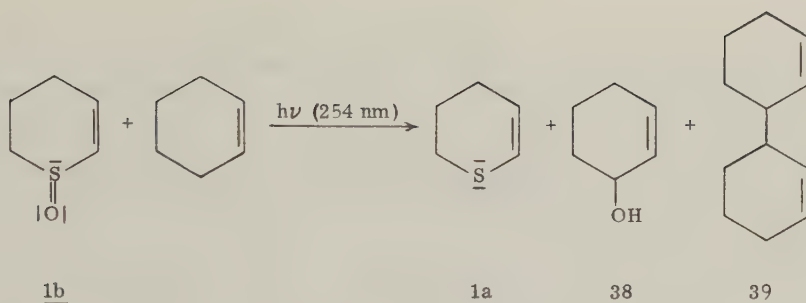
Bestrahlt man Lösungen von 1b mit Hg-Resonanzlicht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , so erfolgt die Anregung ausschließlich in der längstwelligen Absorptionsbande des Sulfoxids ( $\lambda_{\text{max.}} = 269 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max.}} = 470$ , in Cyclohexan) (siehe Abb. 8, Tab. 17).

Um die Anregung eines kürzerwelligen Überganges auszuschließen, wurde bei der Bestrahlung mit Hg-Hochdrucklicht aus dem Kontinuum der kurzwellige Anteil mit Solidexglas herausgefiltert (keine Durchlässigkeit bei  $\lambda \leq 260 \text{ nm}$ ).

Die hier untersuchten  $\alpha, \beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxide sind bei der direkten Photolyse erstaunlich stabil, so daß neben wenig teerigem Rückstand das Ausgangsprodukt fast quantitativ zurückgewonnen werden konnte, wenn man 1b oder 3b in inerten Lösungsmitteln (THF, Cyclohexan) belichtet. Lediglich bei sehr langen Belichtungszeiten (87 Stdn.) erfolgt mit einmolaren Sulfoxidlösungen Disproportionierung in Sulfid und Sulfon (siehe Kap. 9.1).

### 8.1 Direkte Photolyse von 1b in Gegenwart von Cyclohexen

Wird hingegen eine Lösung von 1b in Gegenwart von Cyclohexen bestrahlt, so kommt es zur Bildung von 1a, Cyclohexenol 38 und 3,3'-Bicyclohexenyl 39. Wie sich später zeigte, ist diese Photoreaktion nicht auf  $\alpha, \beta$ -ungesättigte, cyclische Sulfoxide beschränkt, da auch Thiopyran-1-oxid und Arylsulfoxide (Lit. 74) in Gegenwart von Cyclohexen zu Sulfid, 38 und 39 reagieren.



Sulfon konnte bei dieser Photoreaktion nicht nachgewiesen werden, so daß die Bildung von **1a** nicht aus einer Photodisproportionierungsreaktion des Sulfoxids entstanden sein kann.

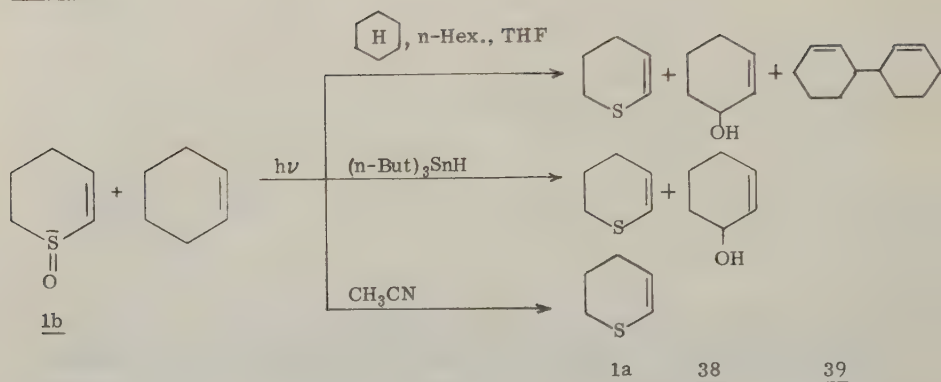
Zur Isolierung der Produkte wurde eine Kombination von Destillation und präparativer Gaschromatographie verwendet. Bei dem Produkt mit der kürzesten Retentionszeit handelt es sich um **1a**, wie ein Vergleich der physikalischen Daten mit authentischem Material (siehe Tab. 1) zeigte. Die Produkte **38** und **39** wurden ebenfalls durch Vergleich mit authentischem Material charakterisiert (siehe Exp. Teil).

#### 8.1.1 Der Einfluß von H-Donatoren auf das Produktverhältnis

Bei der direkten Photolyse von **1b** mit Cyclohexen in inerten Lösungsmitteln wie n-Hexan, Cyclohexan oder Tetrahydrofuran werden neben **1a** die selben Produkte gebildet, wie bei der Belichtung in Cyclohexen als Lösungsmittel.

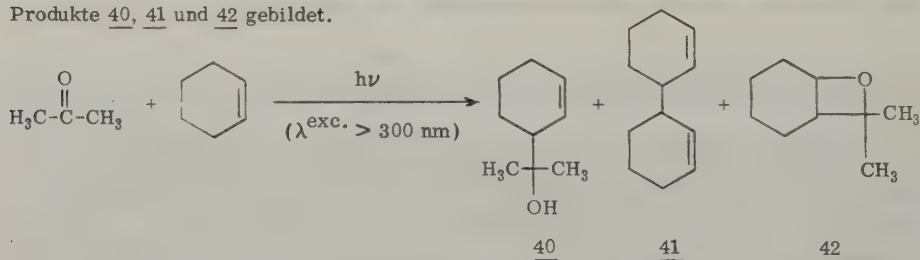
Verwendet man dagegen bessere H-Donatoren wie Acetonitril als Lösungsmittel oder Tri-n-butylstannan in Cyclohexen, so entsteht entweder nur noch **1a** oder **1a** neben **38**.

Schema 8:

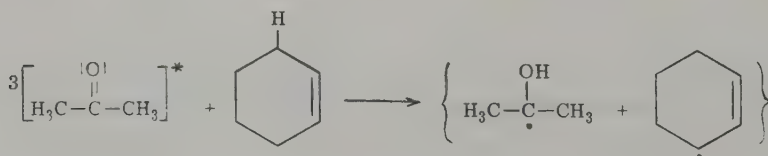


### 8.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Belichtung von **1b** und Cyclohexen in Gegenwart des Sensibilisators Aceton führt zu der bekannten Reaktion des Sensibilisators mit Cyclohexen, welche auch in Abwesenheit von **1b** erfolgt (Lit. 80, 81). Wie im experimentellen Teil ausgeführt, werden hierbei die Produkte **40**, **41** und **42** gebildet.



Die photochemische Anregung des Acetons führt zur Ausbildung eines ( $n, \pi^*$ )-Triplettmoleküls, welches ein Allylproton des Cyclohexens abstrahiert.

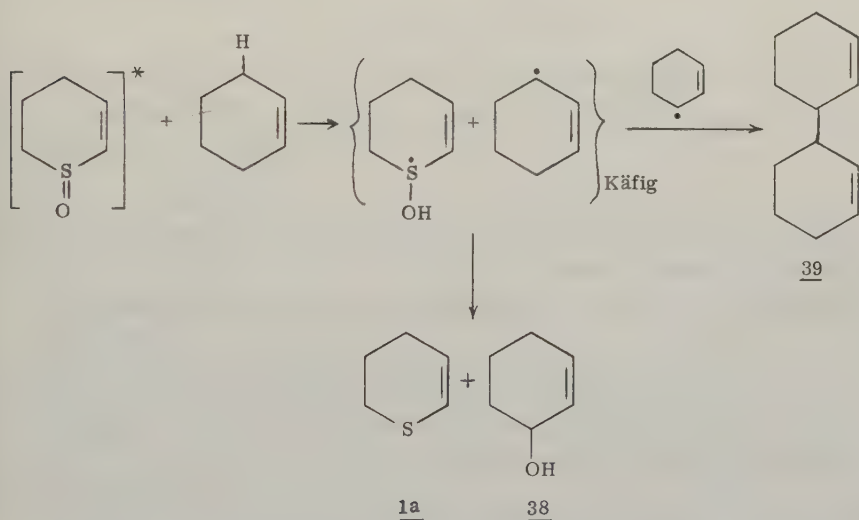


Das Ketyl- und das Cyclohexenylradikal kombinieren zu den entsprechenden Produkten **40** und **41**.  $^3(n, \pi^*)$ -angeregtes Aceton kann auch an die Cyclohexendoppelbindung addie-

ren und so zweistufig das Oxetan 42 bilden.

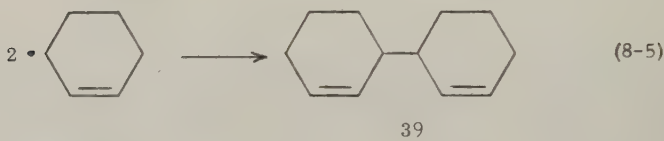
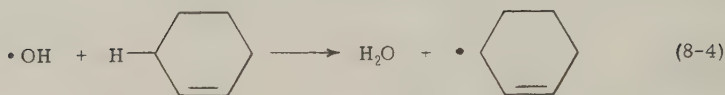
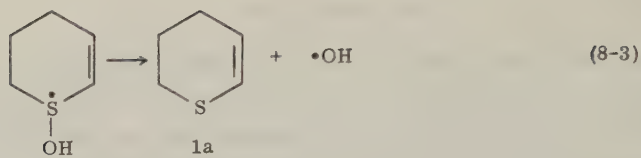
In entsprechender Weise könnte die Anhebung eines Elektrons vom n-Orbital des Sauerstoffs in ein  $\pi^*$ -Orbital zu einem  $^3(n, \pi^*)$  oder  $^1(n, \pi^*)$ -Sulfoxid mit diradikalischem Charakter führen. Ein solcher Anregungszustand wurde schon mehrfach bei Photoreaktionen von Sulfoxiden in Betracht gezogen (Lit. 76, 77; 82).

Schema 9:



Cyclohexen besitzt leicht abstrahierbare Allylwasserstoffatome, so daß in inerten Lösungsmitteln ausschließlich Wasserstoffabstraktion vom Cyclohexen unter Ausbildung eines resonanzstabilisierten Cyclohexenylradikals und eines Sulhydroxylradikals im Lösungsmittelkäfig erfolgen sollte. Die beiden Radikale können sich dann intermolekular zum Sulfid 1a und Cyclohexenol 38 stabilisieren.

Beide Radikale besitzen im Lösungsmittelkäfig eine endliche Lebensdauer, so daß für sie die Wahrscheinlichkeit besteht, aus dem Käfig zu entweichen. Die Bildung von 39 erfolgt somit als Dimerisierung zweier Cyclohexenylradikale außerhalb des "Primärkäfigs". Über das Schicksal des Sulhydroxylradikals ist nichts bekannt. Es könnte zum Sulfid 1a und einem Hydroxylradikal zerfallen, das dann unter Dehydrierung von Cyclohexen Wasser ergibt. Wasserstoffperoxid, ein mögliches Dimerisierungsprodukt zweier Hydroxylradikale konnte nicht nachgewiesen werden.



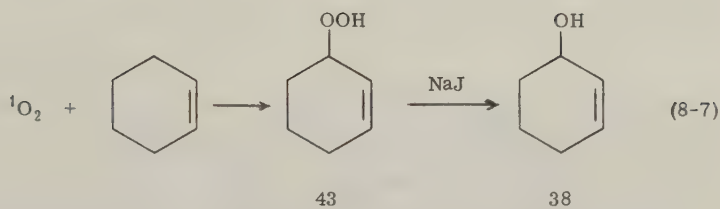
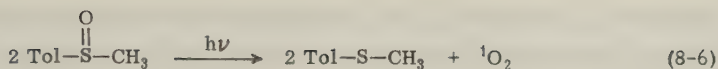
Die in Gegenwart von Tri-n-butylstannan beobachteten Ergebnisse bekräftigen unsere Annahme über den Reaktionsverlauf.

Verwendet man Tri-n-butylstannan im Unterschuß (ca.  $10^{-3}$  Mol/l) so daß es bei der photochemischen Reaktion nicht in Konkurrenz zum Cyclohexen treten kann, so sollte es alle Radikale abfangen, die aus dem Lösungsmittelkäfig austreten. Damit läßt sich zwanglos das Ausbleiben von 39 in Gegenwart von Tri-n-butylstannan erklären. Eine thermische Reaktion mit 1b oder Cyclohexen findet nicht statt.

Verwendet man Acetonitril als Lösungsmittel, so erfolgt die Wasserstoffabstraktion offenbar am Acetonitril. Das aus dem Acetonitril entstandene Radikal liefert keine definierbaren Produkte (Lit. 83), während das Sulphydroxylradikal in Sulfid 1a und Hydroxylradikal zerfallen kann, so daß 1a als einziges definiertes Produkt gefunden wurde.

### 8.1.3 Weitere Reaktionsmöglichkeiten der Sulfinylgruppe

Im Verlauf unserer Untersuchungen wurde in einer Arbeit von der Desoxygenierung von Methyl-p-tolylsulfoxid und Diarylsulfoxiden berichtet (Lit. 84). Aus zwei Sulfoxidmolekülen sollte sich hierbei Singulett-sauerstoff bilden, der mit Cyclohexen in einer Enreaktion zum Cyclohexenylhydroperoxid abreagieren soll. Dieses wurde mit Natriumjodid zum Cyclohex-2-en-1-ol reduziert und als Nachweis für die Bildung von Singulett-sauerstoff betrachtet.

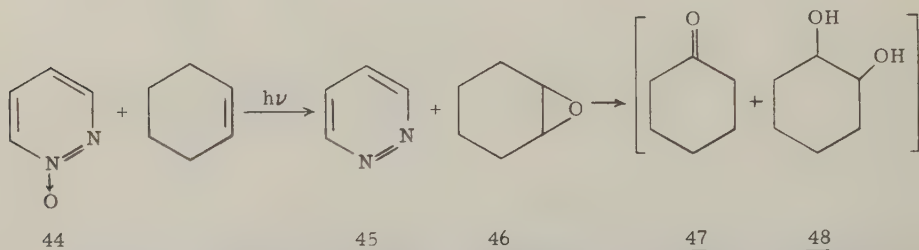


Dieser Reaktionsweg ist bei der Photolyse von cyclischen Sulfoxiden jedoch ohne Bedeutung und kann auch für Arylsulfoxide ausgeschlossen werden, wie inzwischen gezeigt werden konnte (Lit. 74, 85).

Folgende Gründe sprechen gegen den von GURRIA und POSNER (Lit. 84) postulierten Reaktionsverlauf:

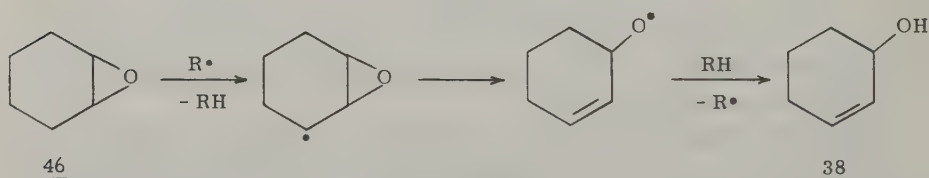
1. Es wird ausschließlich Cyclohexenol 38 aber kein Cyclohexenylhydroperoxid 43 nachgewiesen.
2. Die Bildung von 3.3'-Bicyclohexenyl 39 würde nicht zu erklären sein.
3. Cyclohexen reagiert auch mit Triplett-Sauerstoff im Grundzustand zu 43, welches zu 38 weiterreagiert (Lit. 86, 87). Die Bildung von 38 ist also kein Beweis für das Auftreten von Singulett-Sauerstoff.
4.  $\alpha$ -Terpinen reagiert mit Singulett-Sauerstoff in hohen Ausbeuten zu Ascaridol (Lit. 88). Bei der Belichtung von cyclischen Sulfoxiden und Arylsulfoxiden (Lit. 74, 85) in Gegenwart von  $\alpha$ -Terpinen konnte jedoch kein Singulett-Sauerstoff nachgewiesen werden, obwohl  $\alpha$ -Terpinen wegen der viel größeren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten besser zum Abfangen von Singulett-Sauerstoff geeignet sein sollte als Cyclohexen.
5. Singulett-Sauerstoff kann nur durch eine bimolekulare Reaktion von elektronisch angeregtem Sulfoxid mit einem Sulfoxid im Grundzustand entstanden sein. Eine solche Reaktion führt jedoch nur bei hohen Sulfoxidkonzentrationen zur Disproportionierung in Sulfid und Sulfon (Lit. 67, 72 und Kap. 9.1).

Die Bestrahlung von Pyrazin-1-oxid 44 in Gegenwart von Cyclohexen liefert als Hauptprodukt Cyclohexenoxid 45, neben wenig Cyclohexanon 47 und Cyclohexan-1,2-diol 48 (Lit. 89).



Man nimmt eine Desoxygenierung von 44 unter Bildung des Cyclohexenoxids 46 an.

Bei der Bestrahlung des Sulfoxids 1b in Gegenwart von Cyclohexen wurden weder das Cyclohexenoxid 46 noch die Nebenprodukte 47 und 48 gefunden. Eine radikalische Umlagerung von 46 zum Cyclohexenol 38 ist deshalb unwahrscheinlich, da Cyclohexen einen viel besseren H-Donor darstellt als 46 und als Lösungsmittel in großem Überschuß vorhanden ist.



## 8.2 Direkte Photolyse von 1b in Gegenwart von Äthylvinyläther

Bei der Bestrahlung einer Lösung von 1b in Äthylvinyläther als Lösungsmittel mit der Erregerwellenlänge von 254 nm erfolgt die Anregung selektiv im Sulfinylchromophor. Der Vinyläther ist bei dieser Wellenlänge transparent.

Die Bildung eines EDA-Komplexes im elektronischen Grundzustand kann ausgeschlossen werden, da sich die längstwellige Sulfoxidbande ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{Cyclohexan}} = 269 \text{ nm}$ ) um 5 nm hypsochrom verschiebt, wenn man 1b in Vinyläther löst.

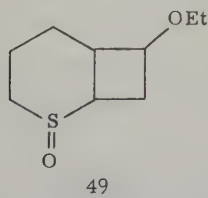
Eine  $^3(n, \pi^*)$ -Anregung im Cyclohexenon, welches als Ketonanaloges von 1b betrachtet werden kann, führt in Gegenwart zahlreicher Olefine unter  $[2 + 2]$ -Cycloaddition zu

Bicyclo-(4.2.0)-cyclooctanonderivaten (Lit. 90). Die  $[2 + 2]$ -Addition erfolgt vom Triplett-zustand des Ketons aus in einer zweistufigen Reaktion über 1.4-Diradikale. Die dabei beobachtete hohe Regioselektivität wird einem orientierten  $\pi$ -Komplex zugeschrieben, welcher der Diradikalzwischenstufe vorgelagert ist. Selektivität wie Reaktivität nehmen mit der  $\pi$ -Donorfähigkeit des Olefins zu.

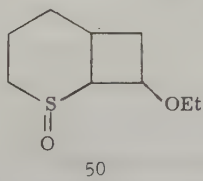
Während die mehrtägige Belichtung von 1b in Gegenwart der elektronenreichen Olefine 1.1-Dimethoxyäthylen oder 1.2-Dimethoxyäthylen zu keinen isolierbaren Produkten führt, kommt es bei ca. 70stündiger Belichtungszeit in Gegenwart von Äthylvinyläther zur Bildung einer Vielzahl von Produkten (ca. 40% Gesamtumsatz). Mehrmalige Dickschicht-chromatographie an Kieselgel führte zu sieben Verbindungen. Bei den ersten vier handelt es sich um sehr ähnliche Verbindungen, wie ihre Retentionszeiten, IR- und NMR-Spektren zeigen. Ihre Molekulargewichte und CHS-Analysen beweisen, daß es sich um 1:3-, 1:4-, 1:5- und 1:6-Addukte aus 1b und n Vinyläthereinheiten handelt. Im NMR-Spektrum erkennt man das Aufspaltungsmuster mehrerer sich überlagernder  $-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ -Einheiten, das Dihydrothiopyranringsystem und eine olefinische  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$ Gruppierung.

Das Hauptprodukt stellt jedoch ein 1.1-Cycloaddukt von 1b und Äthylvinyläther dar (CHS-Analyse, Molekulargewicht). Im IR-Spektrum sind weder  $\text{C}=\text{C}$ - noch  $\text{C}=\text{H}$ -Schwingungen zu beobachten. Aus dem NMR-Spektrum geht eindeutig das Fehlen olefinischer Protonen hervor.

Für das 1:1-Addukt wird daher die Formel



oder



vorgeschlagen.

Eine Konfigurationsermittlung mit Hilfe des NMR-Spektrums ist nicht möglich (siehe Kap. 9.1.1.1).

Der elektronenreiche Äthylvinyläther (IP = 9,07 eV) wird im Gegensatz zum Cyclohexen an 1b cycloaddiert. Erstaunlicherweise werden die noch elektronenreicheren 1.1-Dimethoxy- und cis-1.2-Dimethoxyäthylene (IP = 8,39 eV) nicht mehr addiert.

Wie Turro und Mitarbeiter fanden, löschen Alkoxyäthylene umso besser elektronisch angeregte Zustände, je kleiner ihre Ionisierungspotentiale, d.h. je höher ihre HOMO-Energien liegen (Lit. 91). Offenbar muß das Olefin eine gewisse Elektronendichte aufweisen, damit es an die C=C-Doppelbindung von elektronisch angeregtem Sulfoxid 1b addiert werden kann. Bei den Dimethoxyäthylenen tritt aber vermutlich als Konkurrenzreaktion der Energietransfer in den Vordergrund, d.h. also die physikalische Löschung des elektronisch angeregten Sulfoxids.

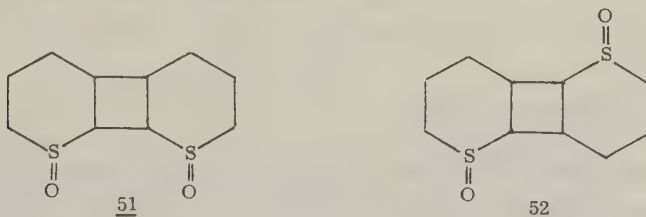
## 9 Sensibilisierte Belichtungen der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfoxide 1b-4b und der Thioenoläther 1a-4a

### 9.1 Sensibilisierte Cyclodimerisierung von 1b und 3b

Es ist eine lange bekannte Eigenschaft vieler Olefine, bei Bestrahlung zu dimerisieren (Lit. 92, 93, 94). Hierfür sind 1,3-Diene und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone besonders geeignet, da sie im Gegensatz zu nicht konjugierten Olefinen im UV bei  $\lambda > 200$  nm absorbieren. Viele Cycloadditionen können auch photosensibilisiert werden (Lit. 95). Sie verlaufen dann meist stereounspezifisch über triplettangeregte Zustände. Voraussetzung für eine wirkungsvolle Energieübertragung ist dabei, daß die Triplettenergie des Sensibilisators mindestens 3 kcal/Mol über derjenigen des Akzeptors liegt (Lit. 96). Während die direkte Bestrahlung von 1b bzw. 3b in Tetrahydrofuran mit Hg-Resonanzlicht der Wellenlänge 254 nm und dem durch Solidexglas gefilterten Licht des Hg-Hochdruckstrahlers (Phillips-HPK 125 Watt) nicht zur Cyclodimerisierung führte, erwiesen sich Benzol ( $E_T = 84,3$  kcal/Mol) (Lit. 97) und Aceton ( $E_T = 79-82$  kcal/Mol) (Lit. 97) als wirkungsvolle Triplettensensibilisatoren für die Dimerisierung von 1b und 3b. Ein geeigneter Sensibilisator für die Dimerisierung von 3b ist ferner das energieärmere Acetophenon ( $E_T = 73,6$  kcal/Mol) (Lit. 97).

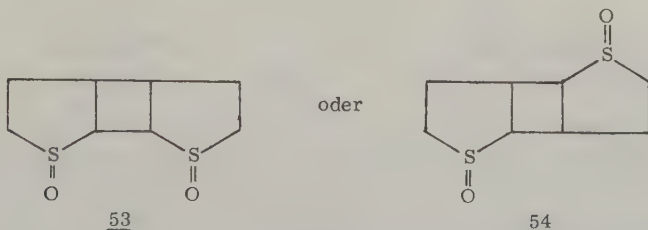
1b und 3b wurden in Benzol bzw. Aceton belichtet. Die Sensibilisatoren dienen auch als Lösungsmittel, die das Licht unter den experimentellen Bedingungen ( $c_{\text{Sulfoxid}}: 0,1$  Mol/l) praktisch allein absorbieren. Nach 87stündiger Belichtungszeit waren 61 % 1b umgesetzt worden ( $\lambda^{\text{exc.}} = 254$  nm; Sens. = Benzol). Neben den Disproportionierungsprodukten von 1b konnten mit Hilfe der Säulen- und Dickschichtchromatographie drei weitere Produkte isoliert werden (8 % bezogen auf eingesetztes 1b). Das Produkt mit der größten Retentionszeit wurde durch mehrere Kristallisationsversuche in Form farbloser Kristalle

gewonnen, während die verbleibenden zwei Fraktionen farblose Öle darstellten. Alle drei Fraktionen besitzen ähnliche IR- und NMR-Spektren. Ihre physikalischen und analytischen Daten sprechen für Cyclodimere von 1b.



Bei kürzeren Belichtungszeiten (65 Stdn.) konnte keine Disproportionierung von 1b in das Sulfon 1c und das Sulfid 1a beobachtet werden. Die Quantenausbeute der Dimerisierung von 1b konnte nicht bestimmt werden, da sich die Lösung im Verlauf der Belichtung gelb färbte.

Die sensibilisierte Belichtung von 3b mit Aceton (Sensibilisator und Lösungsmittel) bzw. mit Acetophenon in Tetrahydrofuran führte zu einem öligen Hauptprodukt. Die physikalischen und analytischen Daten sprechen für Cyclodimere von 3b.



#### 9.1.1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und stereochemische Analyse der Addukte

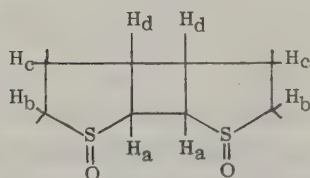
Die Kopf-Kopf-Dimeren 51 und 53 und die Kopf-Schwanz-Dimeren 52 und 54 können als syn-, anti- und cis/trans-Dimere vorliegen. Jedes dieser Dimeren kann nochmals in verschiedene Konfigurationsisomere bezüglich der Konfiguration der Sulfinylgruppen aufspalten, so daß sich die Konfigurationsermittlung aus den NMR-Spektren als ein unlösbares Problem darstellt. Weder die chemischen Verschiebungen noch die Kopplungskonstanten sind ausreichend unterschiedlich, um eine Konfigurationsermittlung zu gestatten.

Kopplungen vicinaler und 1.3-ständiger Protonen hängen vom Grad der Durchbiegung des Vierringes, sowie von der Population der Konformeren ab und streuen in weiten Grenzen (Lit. 40). Die Kopplungen cis-vicinaler Protonen werden in Cyclobutanen zwar meist etwas größer gefunden als die entsprechenden trans-Kopplungen, doch sind die Unterschiede gering und die Ausnahmen häufig (Lit. 98)

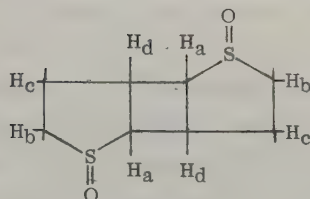
### 9.1.2 Strukturaufklärung der Produkte

Aus den IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren geht das Fehlen olefinischer Protonen für die Photodimeren hervor. Alle Dimeren zeigen zwischen  $\delta$  3,8 und  $\delta$  1,9 nicht aufgelöste, sich stark überlappende Signale aliphatischer Protonen.

Tabelle 18  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 53 bzw. 54 (in  $\text{CDCl}_3$ )



bzw.



| $\text{H}_x$  | $\delta$ (ppm) | Multipl. |
|---------------|----------------|----------|
| $2\text{H}_a$ | 3,80           | m        |
| $4\text{H}_b$ | 2,80-3,10      | m        |
| $4\text{H}_c$ | 2,38           | m        |
| $2\text{H}_d$ | 1,93           | m        |

Ferner zeigt das IR-Spektrum dieser Verbindungen die Abwesenheit einer  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung und die Anwesenheit von starken Sulfoxidabsorptionen ( $\nu = 1040 \text{ cm}^{-1}$ ).

Vor allem die Analyse der Massenspektren spricht für Cyclo-dimere von 1b und 3b. Bei einem Vergleich des Massenspektrums des kristallinen Dimeren von 1b mit demjenigen von Thiopyran-1-oxid stellt man für beide Verbindungen ähnliche Zerfallsmuster fest.

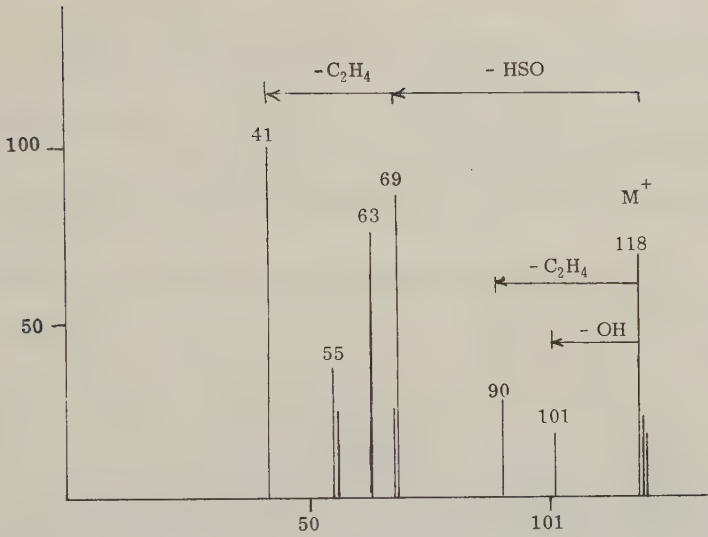


Abb. 9 Massenspektrum von Tetrahydrothiopyran-1-oxid (70 eV)

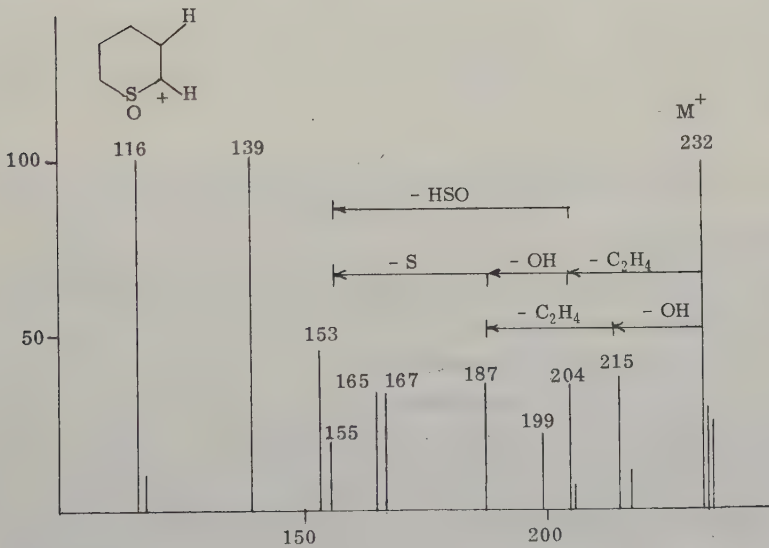
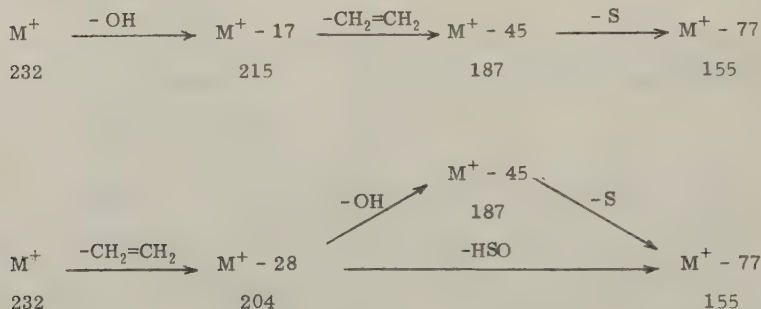


Abb. 10 Massenspektrum von 51 bzw. 52 (70 eV)

Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, daß die Fragmentierung cyclischer Sulfoxide immer mit der Abspaltung der Bruchstücke OH oder SOH verbunden ist (Lit. 79). Dies wird auch in den cyclischen Sulfoxiden der Abbildungen 9 und 10 beobachtet. Dabei soll eine intramolekulare H-Abstraktion aus der  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Position erfolgen, wie die Untersuchungen mit Deuterium markierten Sulfoxiden zeigten. Folgende Fragmentierungen sind die Hauptreaktionen des Dimeren von 1b (51 oder 52):



Wie das Massenspektrum zeigt, sind alle Bruchstücke vorhanden und mit den Zerfallsmustern cyclischer Sulfoxide in guter Übereinstimmung.

Das Bruchstück mit der Masse  $M^+ - 116$ , entsprechend einer Retro-[2 + 2]-Cycloaddition von 51 bzw. 52, liefert einen weiteren starken Hinweis auf die bicyclischen Strukturen von 51 bzw. 52.

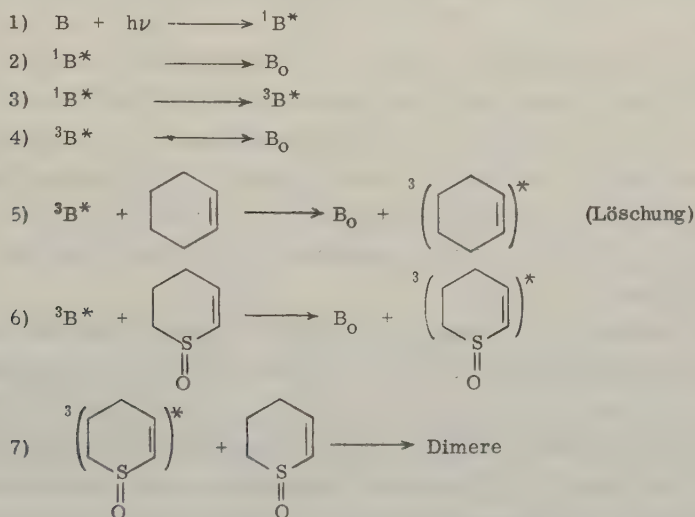
### 9.1.3 Natur des angeregten Zustandes bei der sensibilisierten Belichtung von 1b und 3b

Die Cyclodimeren 51 bzw. 52 und 53 bzw. 54 entstehen durch Energieübertragung vom Sensibilisator auf 1b bzw. 3b. Ketone, wie Aceton und Acetophenon übertragen nur Triplettenergie, da die Quantenausbeute des "Intersystem Crossing"  $\Phi_{isc.} = 1$ ; ist. Die Lebensdauer des  $^1(n, \pi^*)$ -Zustandes beträgt ca.  $10^{-10}$  sec (Lit. 97), so daß bimolekulare Prozesse mit den monomolekularen Desaktivierungsprozessen nicht konkurrieren können (Lit. 99). Die längerlebigen Triplets  $^3(n, \pi^*)$  erlauben bimolekulare Prozesse, wie z.B. Energieübertragungen. Die Lebensdauer des  $^1(\pi, \pi^*)$ -Zustandes beträgt  $3 \cdot 10^{-8}$  sec. (Lit. 97), so daß auch bei einer 0.1molaren Sulfoxidlösung und bei Annahme einer diffusionskontrollierten Energieübertragung die Energieübertragung sehr unwahrscheinlich wird.

Der  $^3(\pi, \pi^*)$ -Zustand des Benzols lebt wesentlich länger, so daß von hier aus eine erfolgreiche Energieübertragung auf das Sulfoxid unter den gegebenen Bedingungen möglich sein sollte.

Setzte man bei der Benzol sensibilisierten Dimerisierung von 1b Cyclohexen (0,1 Mol/l) oder auch Enoläther hinzu, so unterblieb die Dimerisierung des Sulfoxids vollständig, da der Triplett angeregte Sensibilisator aber auch entstandenes Triplett-Sulfoxid gelöscht wurden.

Es handelt sich also um folgende Energieübertragungsprozesse:



$B_0$  = Benzol im elektronischen Grundzustand;

${}^1B^*$  = Benzolsingulett;

${}^3B^*$  = Benzoltriplett

Ein entsprechendes Schema gilt für die Aceton sensibilisierten Dimerisierungen. Zur Überprüfung des Triplettcharakters des reagierenden 1b bzw. 3b in Reaktion 7), wurde die Löschung der bekannten, durch Aceton sensibilisierten Dimerisierung von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) mit 1b durchgeführt. Diese Untersuchungen werden in Kap. 9.5 mitgeteilt. Es ergab sich, daß  $^3(n, \pi^*)$ -Aceton oder  ${}^3(\text{DMSA})^*$  sowohl durch 1b als auch durch 3b gelöscht wird.

## 9.2 Sensibilisierte Addition von AcE an die $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfoxide 1b-3b

Die unsensibilisierte photochemische Addition von AcE an die Thioenoläther 1a-4a, ihre S-oxide und ihre S,S-dioxide unter elektronischer Anregung der Thioverbindung, des AcE oder ihrer EDA-Komplexe gelingt nicht.

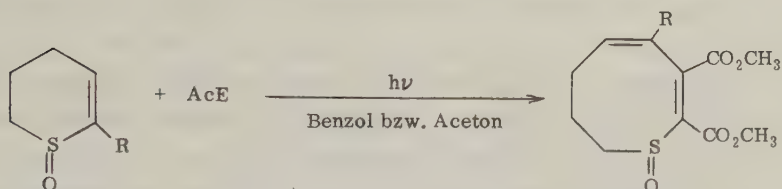
Auch die Versuche, AcE photosensibilisiert bei ca. 20°C an die Thioenoläther 1a-4a zu addieren blieben ohne Erfolg, im Gegensatz zur thermischen Addition bei höherer Temperatur (über die Benzol sensibilisierte Addition von AcE wird in Kap. 9.3 berichtet). Die Sulfone 1c und 3c erwiesen sich unter sonst gleichen Belichtungsbedingungen als inert.

Im Gegensatz dazu aber gelingt es, AcE an die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxide 1b-3b bei Raumtemperatur photosensibilisiert zu addieren, bei einer Temperatur also, bei der die thermische Addition nicht stattfindet (siehe Kap. 6). Als Sensibilisatoren waren Aceton ( $E_T \approx 80$  kcal/Mol) und Benzol ( $E_T \approx 85$  kcal/Mol) wirksam, während Sensibilisatoren mit geringeren Triplettenergien wie Propiophenon ( $E_T = 74,6$  kcal/Mol), Acetophenon ( $E_T = 73,6$  kcal/Mol) und Benzophenon ( $E_T = 68,5$  kcal/Mol) (Lit. 97) wirkungslos waren.

Während die sensibilisierte Belichtung mit Aceton als Sensibilisator und Lösungsmittel (Hg-Hochdrucklicht, Solidexglasfilter,  $\lambda^{exc.} > 290$  nm) zu denselben Ringerweiterungsprodukten 19, 20 und 21 führte wie bei der thermischen Addition, konnte bei Verwendung von Benzol als Sensibilisator und Lösungsmittel (Hg-Resonanzlicht, Quarzglas,  $\lambda^{exc.} = 254$  nm) neben 19 und 21 auch der Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (COTE) 58 isoliert werden (siehe Kap. 9.4), welcher ein 1:1-Addukt des Sensibilisators Benzol und AcE darstellt.

Erstaunlicherweise gelingt aber die benzolsensibilisierte Addition von AcE an 2b unter Bildung von 20 nicht. Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die benzolsensibilisierte AcE-Addition an 2b mit der benzolsensibilisierten AcE-Addition an Benzol nicht konkurrieren kann.

Tabelle 19 AcE-Addukte bei der photosensibilisierten Addition von AcE an die Sulfoxide 1b, 2b und 3b bei 20°C



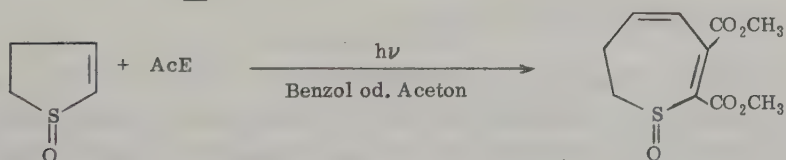
| Edukt     |               | Sensibilisator <sup>1)</sup> | Reakt.zeit<br>Std. | Addukt    | Ausbeute<br>% | Smp.<br>°C |
|-----------|---------------|------------------------------|--------------------|-----------|---------------|------------|
| <u>1b</u> | H             | Benzol <sup>2)</sup>         | 63                 | <u>19</u> | 17            | 107-108    |
| <u>1b</u> | H             | Aceton <sup>3)</sup>         | 48                 | <u>19</u> | 10            | 107-108    |
| <u>2b</u> | $\text{CH}_3$ | Benzol <sup>2)</sup>         | 120                | <u>20</u> | -             |            |
| <u>2b</u> | $\text{CH}_3$ | Aceton <sup>3)</sup>         | 138                | <u>20</u> | 7             | 103-104    |

<sup>1)</sup> Der Sensibilisator ist auch Lösungsmittel

<sup>2)</sup> Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208;  $\lambda^{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ , 0,01 Mol Sulfoxid in 80 ml Benzol; entgaste Lösungen

<sup>3)</sup> Phillips-Hg-Hochdrucklampe HP 125 watt; Solidexglasfilter; 0,01 Mol Sulfoxid in 100 ml Aceton; Stickstoffspülung

Tabelle 20 AcE-Addukt bei der photosensibilisierten Addition von AcE an 3b bei ca. 20°C

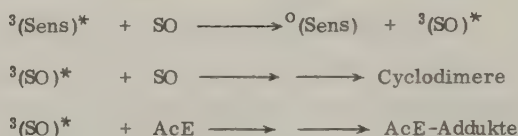


| Edukt     | Sensibilisator <sup>1)</sup> | Reakt.zeit<br>Std. | Addukt    | Ausbeute<br>% | Smp.<br>°C |
|-----------|------------------------------|--------------------|-----------|---------------|------------|
| <u>3b</u> | Benzol                       | 70                 | <u>21</u> | 12            | 131-132    |
| <u>3b</u> | Aceton                       | 111                | <u>21</u> | 13            | 131-132    |

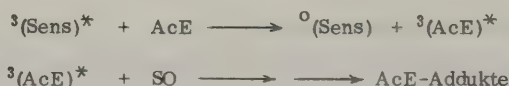
<sup>1)</sup> Belichtungsbedingungen wie unter Tab. 19

Wie im vorangegangenen Kap. 9.1.3 gezeigt, werden die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten, cyclischen Sulfoxide 1b und 3b durch  $^3(\pi,\pi^*)$ -Benzol und  $^3(n,\pi^*)$ -Aceton sensibilisiert dimerisiert. In Gegenwart von AcE treten diese Dimeren neben den AcE-Addukten 19, 20 und 21 nicht mehr auf.

AcE wird also entweder den Triplett angeregten Sensibilisator  $^3(\text{Sens})^*$  oder das Triplett angeregte Sulfoxid  $^3(\text{SO})^*$  oder beide desaktivieren. Desaktiviert AcE  $^3(\text{SO})^*$  unter Bildung der AcE-Addukte, so wird die mit offensichtlich kleinerer Quantenausbeute erfolgende Desaktivierung von  $^3(\text{SO})^*$  durch Sulfoxid im Grundzustand unter Bildung von Dimeren völlig zurückgedrängt.



Eine andere Möglichkeit die AcE-Addukte zu bilden wäre über Triplett angeregtes AcE  $^3(\text{AcE})$  :



In jedem Fall sollten also die AcE-Addukte in einer mehrstufigen Reaktion entstehen, wobei die Produktbildung nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus erfolgt sein sollte, wie bei der thermischen AcE-Addition (siehe Kap. 6.3).

### 9.3 Benzolsensibilisierte Addition von AcE an 1a

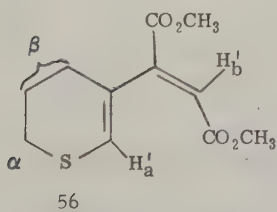
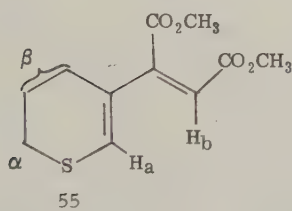
Belichtet man eine Lösung von 1a und AcE in Benzol mit Licht der Wellenlänge 254 nm durch Quarzglas, so wird neben dem bekannten COT-diester ein 1:1-Addukt aus AcE und 1a gebildet. Mit 3a konnte neben dem COT-diester eine neue Verbindung beobachtet werden, die sich aber bereits bei der Aufarbeitung verfärbte und eine Isolierung nicht erlaubte.

Mit den methylsubstituierten Thioenoläthern 2a und 4a hingegen wurde nur noch die COT-Diesterbildung beobachtet. 2a und 4a blieben unverändert. Die COT-Diesterbildung läßt sich nicht nur durch Benzophenon (Lit. 100), sondern auch durch Thioenoläther hemmen. Dies wird mit 4a, welcher nicht zur Komplexbildung mit AcE geeignet ist

gezeigt (siehe Kap. 9.4.1).

Das Vorliegen eines 1:1-Adduktes von AcE und 1a ist durch CHS-Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Massenspektrum gesichert. Auf Grund des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums können monocyclische Strukturen analog zu 19 sowie bicyclische Strukturen wie 26 und 27 ausgeschlossen werden. Hingegen spricht das Spektrum für das Vorliegen eines Gemisches der cis/trans-Isomeren 55 und 56:

Tabelle 21  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Isomerengemisches von 55 und 56  
(in  $\text{CDCl}_3$ )



| $\text{H}_x$              | $\delta$ (ppm)          |
|---------------------------|-------------------------|
| $\text{H}_a, \text{H}'_a$ | 4,90 (m); 5,13 (m)      |
| $\text{H}_b, \text{H}'_b$ | 5,85 (s); 6,10 (s)      |
| 2H $\alpha$               | ca. 3,65 <sup>+) </sup> |
| 2H $\beta$                | 2,0-2,97 (m)            |
| 30CH <sub>3</sub>         | 3,70 (s)                |
| 30CH <sub>3</sub>         | 3,87 (s)                |

<sup>+)</sup>  von 30CH<sub>3</sub> teilweise verdeckt

Unter der Annahme, daß im cis-Produkt 55 das  $\text{H}_b$ -Proton bei höherem Feld als das  $\text{H}'_b$ -Proton im trans-Produkt 56 erscheint (entsprechend den chemischen Verschiebungen in Fumarsäure- und Maleinsäurederivaten), wird aus dem Verhältnis von  $\text{H}_b : \text{H}'_b \approx 1 : 2$  auf die Zusammensetzung des Produktgemisches geschlossen. Da sich ferner  $\text{H}_a : \text{H}'_a$  ebenfalls wie 1:2 verhalten, erfolgt die Zuordnung der Signale bei  $\delta$  4,90 und  $\delta$  5,13 zu den Protonen  $\text{H}_a$  bzw.  $\text{H}'_a$ .

Das Massenspektrum des Isomerengemisches 55/56 liefert als Basispeak  $m/e = 183$  ( $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ). Neben dem Molekülpeak bei  $m/e = 242$  ( $\text{M}^+$ ) findet man die charakteristischen Bruchstücke mit  $m/e = 143$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7\text{S}$ ), 99 ( $\text{M}^+ - \text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ ) und 84 ( $\text{HC}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$ ).

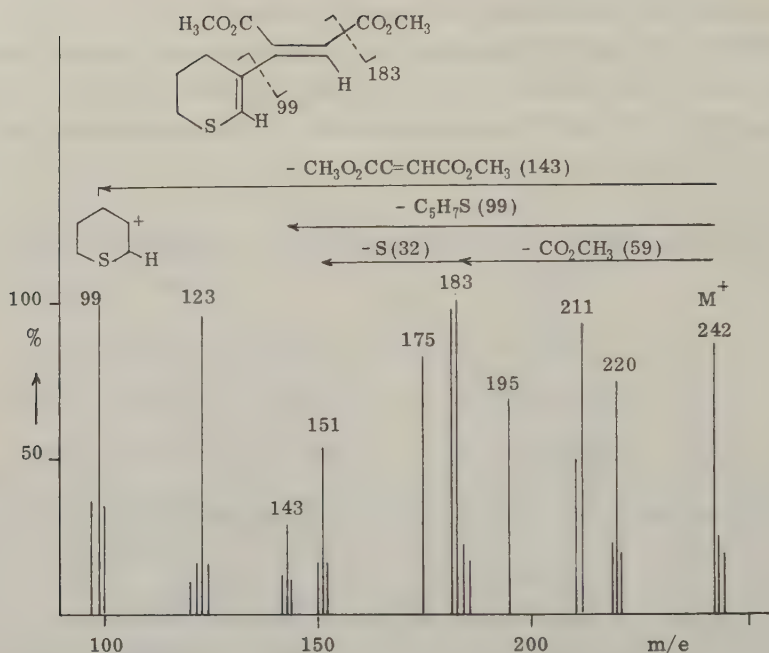


Abb. 11 Massenspektrum des Isomerengemisches 55/56 (70 eV)

Die Adduktbildung ist in diesem Fall aus mehreren Gründen bemerkenswert:

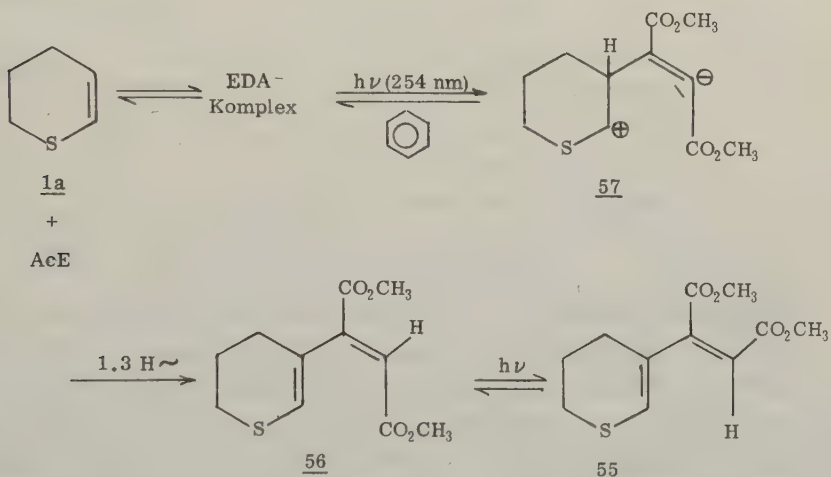
1. 1a und AcE bilden in Lösung einen stark gelb gefärbten EDA-Komplex ( $\lambda^{\text{max.}} = 430 \text{ nm}$ ). Weder die direkte Einstrahlung in die EDA-Bande noch die sensibilisierte Belichtung mit Aceton (Hg-Hochdrucklampe, Phillips-HPK 125 Watt, Solidexglas) lieferten AcE-Addukte.
2. Strahlt man hingegen bei 254 nm (Quarzglas) in das als Lösungsmittel vorliegende Benzol ein, wobei ein Teil des Lichts vermutlich auch vom EDA-Komplex absorbiert wird, so bilden sich die Addukte 55 und 56.
3. Während die photosensibilisierte Addition von AcE an die Sulfoxide 1b-3b zu denselben Addukten führte wie bei der thermischen Reaktion, sind die bei der photosensibilisierten AcE-Addition an Thioenoläther gebildeten Produkte verschieden von den thermischen Reaktionen. Letztere führten mit den fünfgliedrigen Thio-

enoläthern 3a, 4a und 5a zu den Thiophenen 12 und 13 (siehe Kap. 5), während die sechsgliedrigen Thioenoläther nicht reagierten. Bei der Photosensibilisierung mit Benzol jedoch reagierten 1a und 3a, nicht aber 2a und 4a.

4. Die mangelnde Additionsbereitschaft von 2a und 4a kann in der fehlenden Komplexbildungstendenz mit AcE begründet sein.

Die vorliegenden Ergebnisse sprechen für folgenden Reaktionsverlauf:

Schema 10:



Die geschilderte Reaktion kann am besten beschrieben werden, wenn man die photochemisch induzierte Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe 57 annimmt. Ähnlich, wie bei der thermischen Umsetzung von 5-Methyl-2.3-Dihydrofuran (5d) (siehe Kap.4.2.1), 2-Alkoxy-6-Methyl-2.3-Dihydro-4H-pyran (Lit. 46), 2-Äthoxy-indol (Lit. 47) und Enaminen (Lit. 44, 45) mit AcE, soll eine Prototropie im Dipol 57 zu den Vinylierungsprodukten 55 und 56 führen. Man kann auch annehmen, daß zuerst das stabilere trans-Produkt 56 gebildet wird, welches dann benzolsensibilisiert zum cis-Produkt 55 isomerisieren kann, bis sich schließlich bei längeren Belichtungszeiten ein photostationäres Gleichgewicht zwischen den Addukten 55 und 56 einstellt.

## 9.4 Zur benzolsensibilisierten Photoaddition von Acetylderivaten an Benzol

### 9.4.1 Löschung der COT-Diesterbildung durch Thioenoläther

Wie bereits mehrfach erwähnt wird bei den photochemischen Umsetzungen mit Benzol als Sensibilisator in Gegenwart von AcE die Bildung des bekannten Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäuredimethylesters 58 beobachtet (Lit. 100, 101)

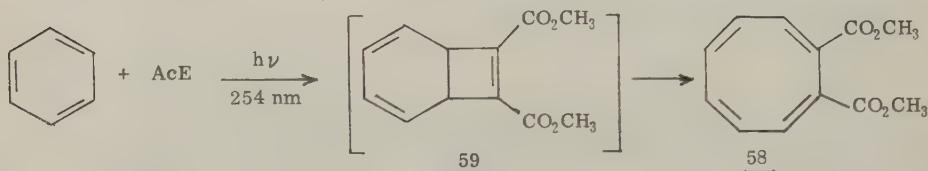
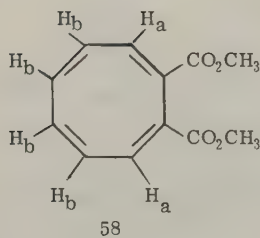


Tabelle 22  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 58 (in  $\text{CDCl}_3$ )



| $\text{H}_x$    | $\delta$ (ppm) | Multipl.        |
|-----------------|----------------|-----------------|
| $2\text{H}_a$   | 7,20           | m               |
| $4\text{H}_b$   | 5,94           | s (verbreitert) |
| $6\text{OCH}_3$ | 3,70           | s               |

Diese wahrscheinlich als Singulettreaktion verlaufende  $[2+2]$ -Addition von AcE an Benzol zu 59 (Lit. 102, 103), welches sich thermisch sofort zum COT-Diester 58 umlagert, ließ sich mit dem Thioenoläther 4a hemmen und mit steigender Konzentration gänzlich unterdrücken. 4a bildet mit AcE keinen EDA-Komplex, so daß bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 254 nm die Anregung ausschließlich im Benzol, welches als Lösungsmittel vorlag, erfolgte.

Tabelle 23    Löschung der Bildung von 58 durch 4a

| Bel.dauer<br>Stdn. | Löcher <u>4a</u><br>mmol | Ausbeute an <u>58</u><br>mg |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 14,5               | -                        | 130                         |
| 14,5               | 5,00                     | -                           |
| 23                 | 0,625                    | 160                         |
| 23                 | 1,250                    | 145                         |
| 23                 | 2,500                    | 125                         |
| 23                 | 5,000                    | 90                          |

Bedingungen: Srinivasan-Griffin-Reaktor-RPR 208

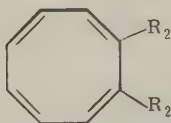
$\lambda^{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ ; 5 mmol AcE in 15 ml Benzol

(0,33molar); entgaste Lösungen

#### 9.4.2    Addukte bei der photochemischen Umsetzung von Acetylderivaten

Propiolsäuremethylester, Propiolsäureäthylester und Phenylpropiolsäuremethylester werden bei Belichtung in Benzol ( $\lambda^{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ ) ebenfalls unter Bildung der entsprechenden COT-Derivate an das Benzol addiert. Während mit AcE neben der COT-Diesterbildung 58 auch die Addition an die Sulfoxide 1b, 2b und 3b unter Bildung der Ringerweiterungsprodukte 19, 20 und 21 erfolgt (siehe Kap. 9.2), sind die obengenannten weniger elektrophilen Alkine nicht mehr zur sensibilisierten Reaktion mit den Sulfoxiden geeignet.

Diphenylacetylen addiert unter diesen Bedingungen weder an das Benzol noch reagiert es mit den Sulfoxiden 1b, 2b oder 3b.

Tabelle 24  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Benzol/Alkin-Addukte (in  $\text{CDCl}_3$ )

| Addukt     | $\text{R}_1$                      | $\text{R}_2$ | $\delta$ (ppm)                                                                                                           |
|------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>60a</u> | $\text{CO}_2\text{CH}_3$          | H            | $\delta$ 3,70 (6OCH <sub>3</sub> ,s); $\delta$ 6,13 (5H,s)<br>$\delta$ 6,80 (2H,m);                                      |
| <u>60b</u> | $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | H            | $\delta$ 1,27 (3H,t); $\delta$ 4,30 (2H,q);<br>$\delta$ 5,95 (5H,s); $\delta$ 6,90 (2H,m);                               |
| <u>60c</u> | $\text{CO}_2\text{CH}_3$          | Ph +)        | $\delta$ 3,82 (3OCH <sub>3</sub> ,s); $\delta$ 5,94 (4H, verbr.s);<br>$\delta$ 7,14 (2H,m); $\delta$ 7,40-7,75 (5Ar-H,m) |

+) Lit. 102

Verwendet man Benzol als Lösungsmittel, so erfolgt mit AcE und Propiolsäuremethylester die Absorption der Erregerwellenlänge von 254 nm im Benzol, wobei der  $\text{S}_1$ -Zustand des Benzols populiert werden soll (Lit. 103). Verwendet man Diphenylacetylen oder Phenylpropiolsäuremethylester als Alkinkomponente, so erfolgt die Absorption wahrscheinlich auch im Alkin. Die Bildung von 60c soll auch dann erfolgen, wenn man mit Wellenlängen  $> 290$  nm bestrahlt und nur der Phenylpropiolsäureester Licht absorbiert (Lit. 102). Die Bildung von EDA-Komplexen wird von den Autoren ausgeschlossen.

Tabelle 25 UV-Daten von Acetylanderivaten (in Acetonitril)



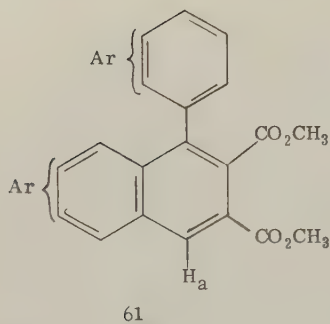
| $R^1$      | $R^2$      | $\lambda_{\max.}$ (nm) | $\epsilon_{\max.}$<br>l/Mol · cm |
|------------|------------|------------------------|----------------------------------|
| $CO_2CH_3$ | $CO_2CH_3$ | 225                    | 1820                             |
|            |            | 215                    | 3330                             |
| $CO_2CH_3$ | H          | 207,5                  | 2620                             |
| $CO_2CH_3$ | Ph         | 250                    | 12400                            |
|            |            | 257,5                  | 13720                            |
| Ph         | Ph         | 220                    | 18200                            |
|            |            | 236                    | 9000                             |
|            |            | 263, 270               | 23000                            |
|            |            | 278                    | 34000                            |
|            |            | 286, 295               | 25000                            |

#### 9.4.3 Photodimerisierung von Phenylpropiolsäuremethylester

Versucht man Phenylpropiolsäuremethylester durch direkte Bestrahlung in Acetonitril oder durch acetonsensibilisierte Bestrahlung an die Sulfoxide 1b, 2b oder 3b zu addieren, so beobachtet man eine weitere Nebenreaktion. Die erhoffte Addition an die Sulfoxide unterblieb, stattdessen kommt es in beiden Fällen zur Dimerisierung des Acetylenesters unter Bildung des 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonsäuredimethylesters 61.

CH-Analyse und das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht ( $M^+ = 320$ ) sind mit dem Dimeren 61 vereinbar.

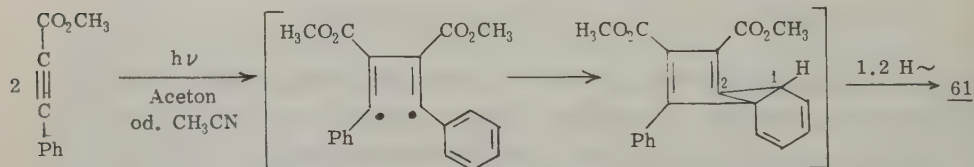
Tabelle 26  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 61 (in  $\text{CDCl}_3$ )



| $\text{H}_x$      | $\delta$ (ppm) | Multipl. |
|-------------------|----------------|----------|
| 9Ar-H             | 7,40-<br>7,90  | m        |
| 1H <sub>a</sub>   | 8,50           | s        |
| 3OCH <sub>3</sub> | 3,95           | s        |
| 3OCH <sub>3</sub> | 3,57           | s        |

61 wurde kürzlich durch Photoenolisierung von o-tolyl-phenylketon und Abfangen des Enols mit AcE dargestellt (Lit. 104).

Die wesentlich einfachere Dimerisierung des Phenylpropioisäuremethylesters sollte analog der von Bryce-Smith und Lodge beschriebenen Dimerisierung von Phenylacetylen (Lit. 105) ablaufen:



Allerdings beobachten die Autoren neben der Bildung eines Naphthalinderivates auch ein Azulenderivat im Verhältnis 5 : 1. Ein solches wird jedoch in unserem Falle nicht gebildet. In Benzol erfolgt jedoch die Dimerisierung des Phenylpropioisäureesters nicht. Vielmehr wird der Ester an das Benzol addiert und das COT-Derivat 60c gebildet (Lit. 102).

#### 9.5 Die Desaktivierung angeregter Zustände durch cyclische Thioenoläther und ihre S-oxide

Bei der direkten Belichtung von 1b in Gegenwart von Cyclohexen oder Enoläthern sowie bei der sensibilisierten Dimerisierung von 1b und 3b stellen die Sulfoxide die elektro-

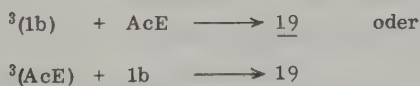
nisch angeregten Komponenten dar. Bei den sensibilisierten Versuchen in Gegenwart der cyclischen Thioenoläther oder der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten cyclischen Sulfoxide bleibt es zunächst offen, ob eine Singulett- oder Triplettenergieübertragung stattfindet und welche der Komponenten dabei elektronisch angeregt werden.

Bei der benzolsensibilisierten Addition von AcE an 1a handelt es sich wahrscheinlich, aus den in Kap. 9.3 diskutierten Gründen, um einen Singulettenergietransfer zum EDA-Komplex.

Die Multiplizität des elektronisch angeregten Sulfoxids 1b in der Reaktion mit Enoläthern und mit Cyclohexen ist nicht bekannt. Mit gesättigten Sulfoxiden wurden bei direkter Anregung bisher ausschließlich Reaktionen von Singulett angeregten Sulfoxiden beobachtet ( $\alpha$ -Spaltung, Inversion der Sulfinylgruppe) (Lit. 67, 72, 75).

Für die photosensibilisierte Dimerisierung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfoxide erscheint ein Triplettmechanismus am wahrscheinlichsten. Neben Benzol sind hierbei nämlich auch die Carbonylsensibilisatoren Aceton, Propiophenon und Acetophenon wirksam, deren Singulettlebensdauern ( $\tau \approx 10^{-10}$  sec.; Lit. 97) infolge ihres effektiven Singulett-Triplett-Überganges ( $\Phi_{\text{isc.}}^{\text{Bzph.}} = 1,0$ ) viel zu klein sind, um Singulettenergie auf die in Verdünnung vorliegenden Reaktanden zu ermöglichen. Damit in Einklang steht die beobachtete Löschung der Dimerenbildung durch Cyclohexen und Enoläther.

Bei der photosensibilisierten Addition von AcE an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Sulfoxide sollte es sich ebenfalls um eine Triplettenergieübertragung handeln, da neben Benzol auch Aceton als Sensibilisator wirksam ist. Da die Triplettenergien von AcE (ca. 72 kcal/Mol; Lit. 43) und die von 1b unter derjenigen von Aceton liegen, sollten beide Reaktanten um die Energieübertragung konkurrieren. Da 1b mit AcE keinen EDA-Komplex bildet scheidet ein solcher für die Übernahme von Triplettenergie aus. Damit stellt sich die Frage ob 1b oder AcE triplettangeregt mit der Dunkelkomponente AcE bzw. 1b zum Ringerweiterungsprodukt reagiert:



Da 1b, 2b und 3b acetonsensibilisiert mit AcE die Ringerweiterungsprodukte 19, 20 und 21 liefern, andererseits Propiolsäureester, Phenylpropiolsäureester und Diphenylacetylen nicht reagieren, erscheint es wahrscheinlich, daß für eine erfolgreiche Wechselwirkung die Sulfoxide triplettangeregt vorliegen müssen, während das AcE als Dunkelkomponente

reagiert. Zur Überprüfung der Löschung von Tripletsensibilisatoren durch Thioenol-äther, Sulfoxide und Sulfone wurde die bekannte tripletsensibilisierte Dimerisierung von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) (Lit. 94, 95) ( $E_T = 61-63$  kcal/Mol; Lit. 106) in Gegenwart von 1a, 1b bzw. 1c untersucht.

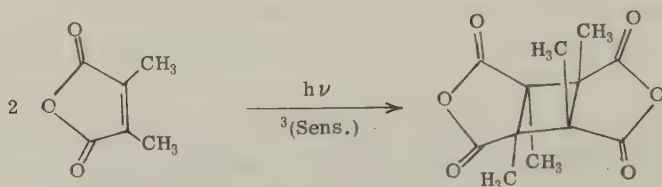


Tabelle 27 Hemmung der Photodimerisierung von DMSA durch 1a und 1b

| Sens.            | Löcher (Q) | Q<br>Mol/l | Bel.zeit<br>Stdn. | Dimerenausbeute <sup>+) </sup><br>% |
|------------------|------------|------------|-------------------|-------------------------------------|
| Benzo-<br>phenon | <u>1a</u>  | 0,5        | 14 1/4            | -                                   |
|                  | <u>1a</u>  | 0,053      | 14 1/4            | 88                                  |
|                  | <u>1b</u>  | 0,5        | 19                | 43                                  |
|                  | <u>1c</u>  | 0,5        | 19                | 100                                 |
| Aceton           | <u>1a</u>  | 0,5        | 18                | -                                   |
|                  | <u>1a</u>  | 0,05       | 18                | -                                   |
|                  | <u>1b</u>  | 0,5        | 18                | 10                                  |
|                  | <u>1c</u>  | 0,5        | 18                | 100                                 |

<sup>+)</sup>  bezogen auf die ungehemmte Reaktion

Bedingungen: Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208;

5 mMol DMSA/0,55 mMol Benzophenon/10 ml Dioxan  
 $\lambda^{exc.} = 350$  nm; entgaste Lösungen;

bzw. 5 mMol DMSA/10 ml Aceton;  $\lambda^{exc.} = 300$  nm;

Maleinsäureanhydrid (MSA) ( $E_T \approx 72$  kcal/Mol; Lit. 107) eignete sich für diese Untersuchungen nicht, da es mit den Thioenoläthern 1a einen EDA-Komplex bildete und bei Bestrahlung zu Copolymeren weiterreagierte.

Mit den Sulfoxiden wie 1b hingegen wird kein EDA-Komplex beobachtet. 1b hemmt sowohl die Dimerisierung von MSA wie die von DMSA.

Sulfone sind zur Löschung nicht geeignet, wohingegen die Thioenoläther und Sulfoxide sowohl die Aceton sensibilisierte, wie die Benzophenon sensibilisierte Dimerisierung von DMSA löschen können. Dabei sind die Thioenoläther wesentlich wirksamer als die entsprechenden S-oxide (siehe Tab. 27).

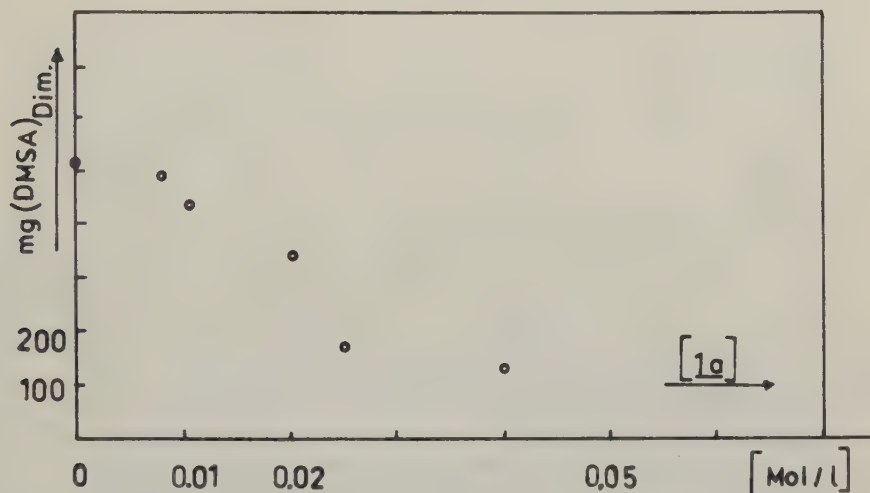


Abb. 12 Hemmung der Photodimerisierung von DMSA mit 1a

Sens.: Benzophenon;

Bedingungen: Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208;

$\lambda^{\text{exc.}} = 350 \text{ nm}$ ; Bel.zeit: 14 Stdn. 15 Min.

5 mMol DMSA/0,55 nMol Benzophenon/

10 ml Dioxan; entgaste Lösungen

Vergleicht man weiterhin die Triplettlöschung durch 1a für die mit Aceton sensibilisierte und für die mit Benzophenon sensibilisierte Dimerisierung von DMSA (siehe Abb. 12 und Abb. 13) so zeigt sich, daß das energiereichere Acetontriplett wesentlich wirksamer gelöscht wird als das Benzophenontriplett.

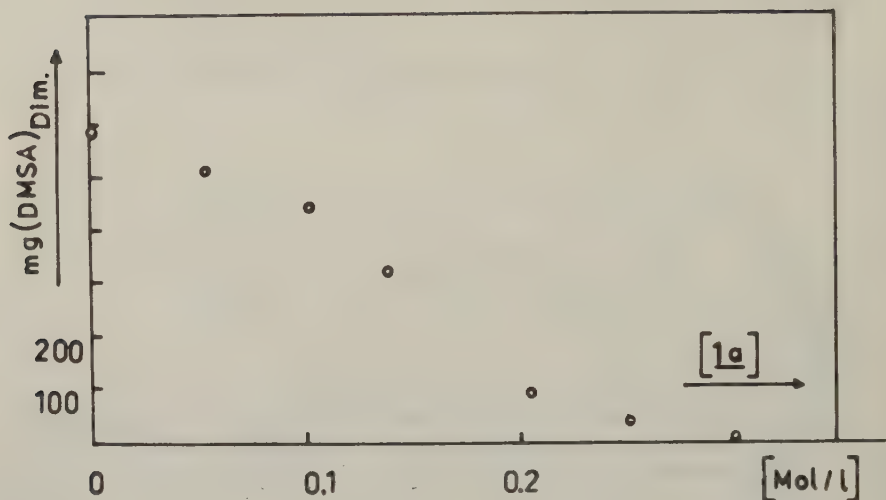


Abb. 13 Hemmung der Photodimerisierung von DMSA mit 1a

Sens.: Aceton <sup>+)</sup>

Bedingungen: Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208;

$\lambda^{exc.} = 300 \text{ nm}$ ; Bel.zeit: 13 Stdn. 45 Min.;

5 mMol DMSA/10 ml Aceton (0,5molar)

entgaste Lösungen;

<sup>+)</sup>  Sensibilisator ist auch Lösungsmittel

Damit lassen sich die Triplettenergien von 1a, 1b und 1c wie folgt abschätzen:

$$E_T (\text{Benzophenon}) = 68 \text{ kcal/Mol} \leq E_T (\underline{1a}) < E_T (\text{Aceton})$$

$$E_T (\underline{1a}) < E_T (\underline{1b}) < E_T (\text{Aceton})$$

$$E_T (\text{Aceton}) \approx 80 \text{ kcal/Mol} \ll E_T (\underline{1c})$$

Da sich 1b noch mit Acetophenon ( $E_T = 73,6 \text{ kcal/Mol}$ ) sensibilisiert dimerisieren läßt, werden folgende vorläufige Richtwerte angenommen:

$$E_T (\underline{1a}) \approx 68-70 \text{ kcal/Mol}$$

$$E_T (\underline{1b}) \approx 72 \text{ kcal/Mol}$$

## 10 Zusammenfassung

1. Die cyclischen Thioenoläther 1a - 5a reagieren thermisch mit Tetracyanäthylen (TCNE) über farbige EDA-Komplexe zu kristallinen Cyclobutanderivaten. Die EDA-Komplexe dieser Thioenoläther absorbieren längerwellig als die entsprechenden Enolätherkomplexe und reagieren wesentlich rascher zu den Cycloaddukten. Methyl-Substitution am olefinischen  $\alpha$ -C-Atom sowie steigende Solvenspolarität erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit (Seite 10).

2. Einige cyclische Thioenoläther (1a, 3a) bilden auch mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (AcE) farbige EDA-Komplexe. Jedoch reagieren nur die fünfgliedrigen Thioenoläther 3a - 5a thermisch bei erhöhter Reaktionstemperatur zu Thiophenderivaten (12 und 13) unter Eliminierung von Olefinen (14 bzw. 15) (Seite 22).

Es wird ein Mechanismus über eine Sulfoniumylid-Zwischenstufe V vorgeschlagen, welche im Sinne einer Retro-[2+3]-Cycloaddition zu den Thiophenen 12 bzw. 13 und den Olefinen 14 bzw. 15 fragmentiert (Seite 26).

Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch folgende Experimente bekräftigt:

- a) Die sechsgliedrigen Thioenoläther 2,3-Dihydro-4H-thiopyran (1a) und 6-Methyl-2,3-dihydro-4H-thiopyran (2a) reagieren thermisch nicht mit AcE, 1a ergibt mit AcE einen farbigen EDA-Komplex, dessen Absorptionsmaximum gegenüber dem des entsprechenden TCNE-Komplex um ca. 150 nm hypsochrom verschoben ist. Erst die mit Benzol sensibilisierte Belichtung von 1a und AcE führt zu den linearen Michaeladdukten 55 und 56 (Seite 66).
  - b) 5-Methyl-2,3-dihydrofuran (5d), die sauerstoffanaloge Verbindung von 5a, reagiert thermisch mit AcE im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition zu 10. Daneben wird das Michaeladdukt 11 gebildet (Seite 19).
3. Die Umsetzung der fünfgliedrigen Thioenoläther 3a - 5a mit AcE zu 12 bzw. 13 erfolgt weder bei direkter noch bei sensibilisierter Bestrahlung. Bei der benzolsensibilisierten Belichtung wird der Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (COTE) 58 gebildet. Er stellt das 1:1-Addukt von AcE an Benzol dar.  
Die Bildung von 58 wird durch erhöhte Konzentrationen an Thioenoläther gehemmt (S. 70).
  4. Die bekannte Dimerisierung von Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA) erfolgt mit typischen Triplettensensibilisatoren; es wird die Löschung dieser Reaktion durch cyclische Thioenoläther und Sulfoxide untersucht und die physikalische Löschung eines angeregten Triplettzustandes diskutiert (Seite 74).

Cyclische Sulfone (1c bzw. 3c) erwiesen sich bei den Lösversuchen als wirkungslos. Ihre Triplettenergien sollten daher im Gegensatz zu den entsprechenden Thioenoläthern und Sulfoxiden über der des Acetons ( $E_T = 79-82$  kcal/Mol) liegen (Seite 74).

5. Die cyclischen Sulfoxide 1b und 2b ergeben bei der thermischen Umsetzung mit AcE die Dihydrothiocinderivate 19 und 20, während 3b mit AcE das Dihydrothiepiinderivat 21 liefert (Seite 29).

Die Umsetzung der Sulfoxide mit AcE kann im Gegensatz zu den entsprechenden Thioenol-äthern auch durch sensibilisierte Belichtung mit den Triplettensensibilisatoren Aceton und Benzol bei Raumtemperatur erfolgen (Seite 64).

Es wird ein Mechanismus über eine Oxosulfoniumylid-Zwischenstufe 33a vorgeschlagen, welche im Gegensatz zu V zu den Produkten 19, 20 und 21 umlagert (Seite 39).

6. Die weniger elektrophilen Acetylenderivate (Diphenylacetylen, Propiolsäuremethylester und Phenylpropiolsäuremethylester) reagieren weder thermisch noch bei Belichtung mit cyclischen Sulfoxiden.

Bei den benzolsensibilisierten Belichtungen werden die bekannten 1:1-Addukte 60a, 60b, 60c und 58 von Acetylenderivaten an Benzol beobachtet.

7. Diphenylacetylen reagiert weder bei direkter noch bei sensibilisierter Belichtung.

Phenylpropiolsäuremethylester liefert bei der benzolsensibilisierten Belichtung das Addukt 60c, während bei sensibilisierter Belichtung mit Aceton oder bei direkter Belichtung in Acetonitril die Dimerisierung zum Naphthalinderivat 61 erfolgt.

8. Die triplettensensibilisierte Belichtung des Sulfoxids 1b mit Benzol und Aceton als Sensibilisatoren und des Sulfoxids 3b mit Benzol, Aceton und Acetophenon als Sensibilisatoren führt mit geringen Quantenausbeuten zu den bicyclischen Dimeren 51 bzw. 52 und 53 bzw. 54. Neben der Dimerisierung des Sulfoxids 1b erfolgt bei längeren Belichtungszeiten auch die Disproportionierung zum 2,3-Dihydro-4H-thiopyran 1a und dem entsprechenden Sulfon 1c.

9. Die direkte Belichtung von cyclischen Sulfoxiden unter Einstrahlung in den Sulfinylochromophor ( $\lambda^{exc}$ : 254 nm oder Hg-Hochdrucklicht durch Solidexglas) ist wahrscheinlich mit einem ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Übergang eines am Sauerstoff lokalisierten n-Elektrons verbunden. In Gegenwart von Cyclohexen wird eine Wasserstoffabstraktion durch die angeregte Sulfinylgruppe beobachtet, welche zu den Thioenoläthern wie 1a, zu Cyclohexen-3-ol (38) und 3,3'-Bicyclohexenyl 39 führt (Seite 49).

10. Die direkte Belichtung des Sulfoxids 1b führt mit Äthylvinyläther zur Bildung eines  $[2+2]$ -Adduktes 49 bzw. 50. Die Adduktbildung kann nicht durch Triplettensensibilisatoren erzielt werden (Seite 56).

Hohe Konzentrationen von Äthylvinyläther oder Cyclohexen hemmen die Dimerisierung der Sulfoxide.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Physikalische Messungen

Die physikalischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

#### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Modell A-60 der Fa. Varian Ass.

Lösungsmittel: Deuteriochloroform, falls nicht anders angegeben.

Alle  $\delta$ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; q = Quartett; m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben, die chemischen Verschiebungen in  $\delta$ -Werten.

#### Infrarotspektroskopie (IR)

Modell 125 der Fa. Perkin-Elmer

Festsubstanzen wurden als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten vermessen.

#### Ultravioletspektroskopie (UV)

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer PRQ 20C sowie UV-Spektrophotometer PMQ II der Fa. C. Zeiss

#### Massenspektrometrie (MS)

Massenspektrometer MS 902 der Fa. AEI (Manchester, Großbritannien)

#### Chromatographie:

Analytischer Gaschromatograph PERKIN-ELMER GC 116;

Säulentemperatur allgemein 10-20° unterhalb, Einspritzblock ca. 50° oberhalb des Siedepunkts des jeweiligen Gemisches.

Bei der Untersuchung von Thioäthern diente als Säule Polyglykol 4000 (1,5 m),  $H_2$ -Druck 2 atm; bei Sulfoxiden Silicion XE 60 (0,8 m),  $H_2$ -Druck 0,5 atm.. Trägergas war immer Wasserstoff, Nachweis erfolgte durch Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Präparativer Gaschromatograph Autoprep 705 der Fa. WILKENS.

Als stationäre Phase diente SIL-XE 60 (3m), Temperatureinstellung erfolgte wie oben, Trägergas war Stickstoff (400 ml/min.), Nachweis durch Flammenionisationsdetektor. Die Retentionszeiten hingen stark von der Füllichte des Trägermaterials sowie dem

Alter der Säule ab und sind daher kaum reproduzierbar. Je Trennung wurden 5-15  $\mu$ l Substanz auf die Säule gegeben und die vom Schreiber registrierte Substanz in einem U-Rohr am Gasauslaß des Gaschromatographen aufgefangen. Die Kühlung der Fallen erfolgte mit flüssigem Stickstoff.

Für die präparative Schichtchromatographie PDC wurde "Kieselgel PF<sub>254</sub>" der Fa. Merck verwendet; Schichtdicke ca. 0,3 cm.

Für säulenchromatographische Trennungen (SC) wurde Kieselgel der Fa. Merck 0,05-0,2 mm verwendet.

## 2. Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien

### Lösungsmittel

Für alle Photoreaktionen wurden "spektroskopisch reine" Lösungsmittel der Fa. Merck (UVASOL) verwendet. Für alle anderen Reaktionen sowie zum Umkristallisieren der Addukte und für die Chromatographie (PDC und SC) wurden wasserfreie Lösungsmittel eingesetzt, welche nach den von Bunge (Lit. 108) zusammengestellten Verfahren gereinigt wurden. Die Handelspräparate Äthylvinyläther, 2,3-Dihydro-4H-pyran und 5-Methyl-2,3-Dihydrofuran reinigte man durch Destillation über Kaliumcarbonat zu gaschromatographisch reinen Produkten.

### Cyclohexen: (Lit. 109)

500 ml käufliches Cyclohexen (Schuchardt, 0,05% Hydrochinon stab.) werden über eine Säule gereinigt (200 g Aluminiumoxid basisch, Akt. 1). Die ersten 250 ml werden verwendet. Man trocknet über Na-Draht und kocht über Nacht unter Stickstoff am Rückfluß. Man fraktioniert unter Stickstoff über eine 2-m-Füllkörperkolonne und verwendet für die folgenden Photoreaktionen die Fraktion mit einem Siedepunkt von 82,7°C. Diese ist gaschromatographisch rein.

### Tetracyanäthylen (TCNE)

Das käufliche Rohpräparat (EGA) wurde zweimal im Ölpumpenvakuum bei 100°C Badtemperatur sublimiert. Das farblose, reine Präparat wird im Exsiccator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufbewahrt.

### Maleinsäureanhydrid (MSA), Dimethylmaleinsäureanhydrid (DMSA)

Die käuflichen Rohprodukte werden durch Umkristallisieren aus Äther analysenrein erhalten.

### Acetylderivate

Die käuflichen Präparate Acetylendicarbonsäuredimethylester (AcE) und Diphenylacetylen (Tolan) werden durch fraktionierte Destillation unter Stickstoff an einer 30-cm-Vigreuxkolonne bzw. durch Umkristallisation aus Methanol/Petroläther analysenrein erhalten.

Phenylpropionlsäuremethylester und Propionlsäuremethylester wurden aus den käuflichen Acetylendicarbonsäuren (EGA) durch säurekatalysierte Veresterung mit Methanol in 75proz. Ausbeute hergestellt.

Propionlsäuremethylester: Sdp. 101-102°C;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,12 (s, 1H),  $\delta$  3,80 (s,  $\text{OCH}_3$ )

IR (KBr): 2220 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1720 ( $\text{COOCH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

Phenylpropionlsäuremethylester: Sdp. 132-133°C/16 Torr

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,18-7,68 (m, 5Ph),  $\delta$  3,77 (s,  $\text{OCH}_3$ )

IR (KBr): 2220 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1725 ( $\text{COOCH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.2 Cyclische Thioenoläther, -S-oxide und S,S-dioxide

Die folgenden cyclischen Thioenoläther synthetisierte man nach den in Kap. 2 skizzierten Verfahren. Die Synthesen erfolgten nach bekannten Literaturverfahren oder analog zu diesen. Die Darstellung der entsprechenden Sulfoxide und Sulfone gelang durch Oxidation der Thioäther mit Natriummetaperjodat m-Chlorperbenzoesäure oder 30proz. Wasserstoffperoxid. Für die Darstellung von 2,3-Dihydrothiophen-1,1-dioxid wurde ein Spezialverfahren gewählt.

### 2.2.1 2,3-Dihydro-4H-thiopyran-1-oxid (1b)

Tetrahydrothiopyran (Lit. 110)

0,135 Mol (33 g)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  werden in 400 ml 5proz. Äthanol gelöst. Während die Lösung unter Rückfluß kocht, läßt man innerhalb von 1,5 Stdn. 1,5-Dibrompentan (0,180 Mol, 41,4 g) zutropfen. Man läßt weitere 8 Stdn. unter Rühren rückflußkochen

und destilliert daraufhin die noch heiße Lösung mit Wasserdampf. Das Destillat wird mit 200 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Zur besseren Trennung werden 20 g NaCl zugegeben. Die vereinigten Methylenchloridphasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet.

Sdp. 138-140°C (Lit. 138-139°C)

Ausb. 0,102 Mol (10,4 g; 57 %)

Ähnliche Ausbeuten werden erzielt, wenn man in konzentrierter wäßriger Lösung arbeitet (Lit. 111) (1,56 Mol 1,5-Dibrompentan, 1,56 Mol  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 300 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### Tetrahydrothiopyran-1-oxid

Es wurde in Analogie zur Darstellung von Tetrahydrothiophen-1-oxid (Lit. 112) verfahren.

0,114 Mol (11,62 g) Tetrahydrothiopyran werden in einem Zweihalskolben, der mit einem Thermometer versehen ist, vorgelegt. Man läßt bei 18°C (Tetrahydrothiopyran wird bei 16°C fest!) 0,115 Mol (13 g) 30proz. Wasserstoffperoxidlösung so langsam zutropfen, daß die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 20°C steigt. Das zweiphasige System wird dann bei Raumtemperatur 20 Stdn. gerührt. Überschüssiges Wasserstoffperoxid wird mit Natriumthiosulfat vernichtet. Das Sulfoxid wird mit Methylenchlorid extrahiert und der Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet. Die anschließende Destillation erfolgt über eine Brücke mit Luftkühlung. Dabei wird das Sulfoxid mit fächelnder Bunsenflamme überdestilliert, um ein Festwerden des Produkts im Kühler zu verhindern.

Sdp. 126-127°C/12 Torr

Ausb. 0,060 Mol (7,4 g; 55 %)

$n_D^{25}$ : 1,5080

IR 1030, 1040  $\text{cm}^{-1}$  (SO-Streckschwingung)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2,79 (m, 4H),  $\delta$  1,64-2,20 (m, 6H)

### 2,3-Dihydro-4H-thiopyran (1a) (Lit. 113)

Alle folgenden Reaktionsschritte werden unter nachgereinigtem, trockenem Stickstoff und unter Ausschluß von Wasserspuren durchgeführt. Zu diesem Zweck wird der verwendete Zweihalskolben im Trockenschrank bei 100°C ausgeheizt. Anschließend wird

die Apparatur mit einem  $P_2O_5$ -Rohr versehen und mehrmals abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. 0,480 Mol (57,6 g) Tetrahydrothiopyran-1-oxid werden in 80 ml absolutem Benzol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man spatelweise 0,530 Mol (120 g) Benzoesäureanhydrid (Schuchardt p.a.) und kocht die Lösung 17 Stdn. unter Rückfluß. Während des Rückflußkochens wird ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

Von der noch heißen Lösung wird Benzol unter Normaldruck (Badtemp.: 110-130°C) und unter Stickstoff abdestilliert. Man läßt auf 70°C abkühlen und erniedrigt den Destillationsdruck auf 55 Torr (Druckeinstellung erfolgt durch Regulieren des Stickstoffstromes). Die Vorlage wird mit Trockeneis/Isopropanol auf ca. -50°C gekühlt und das Pyrolyseprodukt gemeinsam mit Restbenzol überdestilliert (Badtemp. bis 130°C).

Das Rohprodukt wird über eine 30 cm lange Vigreuxkolonne unter Stickstoff fraktioniert destilliert.

SDP. 67-68°C/55 Torr (Lit. 65-66°/55-58 Torr)

Ausb. 0,320 Mol (31,6 g, 67 %); (Lit. 54 %)

Die Reinheitsprüfung erfolgte gaschromatographisch (Säule: Polypropylenglykol 4000, 0,8 m).

| Analyse: | C     | H    | S     |
|----------|-------|------|-------|
| ber. %   | 59,94 | 8,05 | 32,01 |
| gef. %   | 59,95 | 8,01 | 32,03 |

IR 1610, 3000  $cm^{-1}$

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) siehe Tab. 1

UV: siehe Abb. 7, Tab. 17

### 2.3-Dihydro-4H-thiopyran-1-oxid

Oxidation mit Natriummetaperiodat: (Lit. 13)

0,094 Mol (20,3 g) Natriummetaperiodat (Merck, fein gepulvert) wird in 80 ml Wasser aufgeschlämmt. Dann wird 40 ml Methanol zugegeben und die Mischung im Kryostaten auf 0°C abgeköhlt. 0,094 Mol (9,3 g) 2.3-Dihydro-4H-thiopyran wird unter Stickstoff innerhalb von 1,4 Stdn. zugetropft. Die Mischung wird weitere 50 Stdn. bei 0°C gerührt.  $NaJO_3$  wird abgemutscht und mit Methylenchlorid gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit Methylenchlorid erschöpfend extrahiert, die Extrakte trocknet man über Magnesium-

sulfat. Destillation des gelb gefärbten Öls erfolgte über eine 15 cm lange Vigreux-kolonne.

Sdp. 112-113/2 Torr (Lit. 80°C/< 1 Torr)

Ausb. 0,062 Mol (7.20 g, 66 %) (Lit. 75 %)

#### Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid (Lit. 12)

0,094 Mol (9,3 g) 2.3-Dihydro-4H-thiopyran werden in 45 ml Aceton gelöst und unter einer Stickstoffatmosphäre mit 0,120 Mol (13,7 g) 30proz. Wasserstoffperoxidlösung tropfenweise oxidiert. Die Reaktionstemperatur wird mit einem Eisbad auf 4-8°C gehalten. Man rührt weitere zwei Stunden und läßt dann bei tauendem Eis 2 Tage stehen. (Vorsicht: beschleunigte Zugabe von Wasserstoffperoxid und erhöhte Reaktionstemperatur kann zu explosiven Peroxiden führen.)

Überschüssiges Wasserstoffperoxid wird mit Thiosulfat beseitigt. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Sulfoxid mit Methylenchlorid extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Sdp. 83°C/1 Torr

Ausb. 0,056 Mol (6,5 g, 60 %)

Gaschromatogramm und Dünnschichtchromatogramm (Äthanol/Essigester 80-20;

SiO<sub>2</sub>, F<sub>254</sub> Merck) zeigen die Abwesenheit von Sulfon.

$n_D^{20}$ : 1,5324

IR 1615 (C=C), 1045 (SO-Streckschwingung) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 6,5 (2H, s) δ 2,91 (2H, m) δ 2,33 (4H, m) siehe Tab. 1

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 116 (M<sup>+</sup>), 99 (M<sup>+</sup>-OH)

| Analyse                                  |        | C     | H    | S     |
|------------------------------------------|--------|-------|------|-------|
| C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> SO (116,2) | ber. % | 51,80 | 6,93 | 27,60 |
|                                          | gef. % | 51,81 | 6,92 | 27,65 |

UV: siehe Abb. 8, Tab. 17.

#### 2.3-Dihydro-4H-thiopyran-1.1-dioxid (1c) (Lit. 114)

0,022 Mol (2,55 g) 2.3-Dihydro-4H-thiopyran-1-oxid werden in 25 ml Aceton gelöst und 0,030 Mol (3,4 g) 30proz. Wasserstoffperoxid zugetropft. Die Lösung erhitzt man eine Stunde unter Rückflußkochen. Überschüssiges Wasserstoffperoxid wird mit Thiosulfat beseitigt (KJ/Stärkepapier). Anschließend zieht man die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer ab und extrahiert mit Methylenchlorid. Nach Trocknen über

Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende ölige Rückstand in wenig heißem Benzol gelöst und Petroläther (Fraktion: 30-60°C) bis zur Trübung zugegeben. Nach mehrmaligen Versuchen und längerem Stehen kristallisiert das Sulfon in farblosen Spießen aus.

Ausb. 0,0114 Mol (1,50 g, 52 %) Lit. 73 %

Smp. 42-43°C

IR 1140 und 1325  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ -Streckschwingungen) 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Tab. 1

UV (Acetonitril): keine Absorption bei  $\lambda > 210 \text{ nm}$

## 2.2.2 2.3-Dihydrothiophen-1-oxid (3b)

wurde gleichfalls nach Verfahren A dargestellt.

### Tetrahydrothiophen1-oxid

bereitete man nach Tarbell und Weaver (Lit. 112). Die Oxidation von Tetrahydrothiophen (EGA-CHEMIE) mit 30proz. Wasserstoffperoxid bei 8°C lieferte das entsprechende Sulfoxid; Ausb. 82 %, Sdp. 87-88°C/2 Torr (Lit. 112: 90 %); IR 1045  $\text{cm}^{-1}$

## 2.3-Dihydrothiophen (3a)

synthetisierte man in Anlehnung an Parham und Christensen (Lit. 113). Die beschriebenen Literaturverfahren waren entweder nicht durchführbar (Lit. 115) bzw. wenig ergiebig (Lit. 116).

0,380 Mol (39,0 g) Tetrahydrothiophen-1-oxid und 0,440 Mol (99,6 g) Benzoesäureanhydrid wurden in 60 ml siedendem Benzol (abs. p.a.) umgesetzt und 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Alle Reaktionsschritte werden unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff und unter Ausschluß von Feuchtigkeitsspuren durchgeführt.

Die noch heiße Mischung wird über eine 30 cm lange Vigreuxkolonne unter Stickstoff destilliert. Zu diesem Zweck wird die Destillationsapparatur abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Das Lösungsmittel wird bis zu einer Badtemperatur von 130°C bei Normaldruck abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird bei einer Badtemperatur von ca. 140°C 3 Stdn. pyrolysiert. Durch Anlegen eines leichten Vakuums (55 Torr), wurde das flüchtige Produkt in einer mit Isopropanol/Trockeneis gekühlten Falle aufgefangen und durch fraktionierte Destillation unter Stickstoff gereinigt (30-cm-Vigreuxkolonne).

Ausb.: 0,202 Mol (17,4 g, 53 %)

Sdp.: 62-64°C/155 Torr (Lit. 115: 112°C/ 760 Torr)

Das Produkt ist gaschromatographisch rein, es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche im Kontakt mit Luftsauerstoff rasch polymerisiert (siehe Kap. 3.1). Unter Stickstoff und über aktiviertem Aluminiumoxid aufbewahrt, ist das Produkt im Kühlschrank mehrere Wochen ohne Veränderung haltbar.

IR 1595 cm<sup>-1</sup> (C=C)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): siehe Tab. 1

UV: siehe Abb. 7, Tab. 17; (Lit. 62); λ<sub>max</sub>. 236, 262 nm (Methanol)

### 2.3-Dihydrothiophen-1-oxid (3b)

wurde nach Krug und Boswell (Lit. 12) durch Oxidation von 2.3-Dihydrothiophen mit 30proz. Wasserstoffperoxid dargestellt. Die Oxidation wird unter Stickstoff durchgeführt. Man läßt Wasserstoffperoxid innerhalb von zwei Stunden so zutropfen, daß die Reaktionstemperatur nicht über 8°C steigt. Danach läßt man 50 Stdn. bei tauendem Eis stehen. Die weitere Aufarbeitung des Produkts erfolgt in der im Kap. 2.2.1 geschilderten Weise.

Sdp. 107-109°C/4 Torr (Lit. 12: 78°C/< 1 Torr)

Ausb.: 58 %

Das Produkt war 98proz. gaschromatographisch rein (Säule: Sil XE 60, 0,8 m)

n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5379

IR: 1610 und 1040 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6,75 (2H, s) ca. 3,0 (4H, m), siehe Tab. 1.

Die olefinischen Protonen ergeben ähnlich wie in 1b ein angenähertes Singulett (siehe Kap. 3.2).

UV: siehe Abb. 8, Tab. 17

### 2.3-Dihydrothiophen-1.1-dioxid (3c)

2.5-Dihydrothiophen-1.1-dioxid (Sulfolen, EGA-CHEMIE) wurde basenkatalytisch zum 2.3-Isomeren umgelagert (Lit. 117). 0,424 Mol (50 g) Sulfolen werden in 1 Ltr. Kalilauge (0,5n) gelöst und 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Ansäuern mit 50 ml konz. Salzsäure wird die wäßrige Lösung mit Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das verblei-

bende hellgelbe Öl bei 180°C im Wasserstrahlvakuum thermolysiert. Sulfolen zerfällt unter diesen Bedingungen in Butadien und Schwefeldioxid. Das Ende der Gasentwicklung wird durch einen zwischengeschalteten Blasenähler angezeigt. Umkristallisation des zurückbleibenden Öls aus Benzol/Petroläther führt zu farblosen Nadeln.

Ausb. 41 %

Smp.: 48-49°C (Lit.117: 49-49,5°C)

Physikal. Daten: siehe Tab. 1

### 2.2.3 6-Methyl-2,3-Dihydro-4H-thiopyran-1-oxid (2b)

wurde nach Verfahren B dargestellt (Lit. 118)

#### 6-Methyl-2,3-Dihydro-4H-thiopyran (2a)

Zu 0,624 Mol (61.2 g) frisch destilliertem Hex-5-en-2-on (EGA-CHEMIE, Sdp.: 38-40°C/23 Torr) läßt man unter Stickstoff eine äquimolare Menge (47,4 g) frisch destillierter Thioessigsäure zutropfen und erhitzt 0,5 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird die Mischung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Phillips HPK-125 Watt, Pyrexglas) 5 Stdn. bestrahlt. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile am Ölpumpenvakuum (Badtemp. 45°C) wird der zurückbleibende Ketoester (82 g) alkalisch verseift. Der Ester wird mit einer Lösung von 66,8 g festem Kaliumhydroxid in 660 ml 5proz. Methanol versetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß des Methanols gekocht. Abdestillieren des Methanols, Ansäuern mit 2n Salzsäure, Extrahieren mit Äther und Trocknen über Magnesiumsulfat führt zum 6-Mercapto-hexanon-2 (53,6 g Öl). Zu einer Lösung des rohen Mercaptoketons in 150 ml Benzol wurden 5,1 g p-Toluolsulfonsäure gegeben und die Cyclodehydratisierung eingeleitet. Nachdem das azeotrope Benzol/Wasser-Gemisch bei Normaldruck abdestilliert wurde, erfolgt die Destillation des Produkts unter vermindertem Druck (30-cm-Vigreuxkolonne).

Ausb.: 0,270 Mol (30,3 g, 43 %) (Lit.: 55 %)

Sdp.: 64-65°C/25 Torr (Lit.: 67-68°C/30 Torr)

IR: C=C 1605 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1,9 (CH<sub>3</sub>, d, J = 1 Hz), 2,0 (4H, m), 2,9 (2H, m)

5,5 (1H, m) siehe Tab. 1

UV: siehe Tab. 17, Abb. 7

### 6-Methyl-2.3-Dihydro-4H-thiopyran-1-oxid (2b)

wurde in Anlehnung an Krug und Boswell (Lit. 12) durch Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid und dem Lösungsmittel Aceton bei 3-4°C dargestellt. Das Sulfoxid neigt bei Badtemperaturen > 130°C zur Disproportionierung in Sulfid und Sulfon. Mehrmalige fraktionierte Destillation (30-cm-Vigreuxkolonne) im Ölpumpenvakuum führte zu gas-chromatographisch reinem Sulfoxid.

Ausb. 52 %

Sdp. 67-68°C/0,02 Torr

IR (C=C) 1650, (SO) 1045 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): siehe Tab. 1

UV: siehe Abb. 8, Tab. 17

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 130 (M<sup>+</sup>), 113 (M<sup>+</sup>-OH)

| Analyse                                   |         | C     | H    | S     |
|-------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> OS (130,2) | ber.: % | 55,35 | 7,68 | 24,62 |
|                                           | gef.: % | 55,16 | 7,65 | 24,36 |

### 2.2.4 5-Methyl-2-isopropyl-2.3-dihydrothiophen-1-oxid (4b)

#### nach Verfahren B

### 5-Methyl-2-isopropyl-2.3-dihydrothiophen (4a) (Lit. 118)

Die Umsetzung von 0,330 Mol (42,0 g) 6-Methyl-hept-5-en-2-on (EGA) mit einer äquimolaren Menge (25,0 g) frisch destillierter Thioessigsäure (Sdp. 93°C) liefert in 45proz. Ausbeute (Lit. 118: 76 %) den γ-Ketoester Sdp. 132-134°C/11 Torr (Lit.: 134°C/10 Torr). Die erzielten Ausbeuten hängen stark vom Reinheitsgrad der verwendeten Thioessigsäure ab.

Verseifung mit äthanolischer Kalilauge und Extraktion mit Benzol führt zum kristallinen Mercaptoketon (75 %). Dieses wird roh weiter verarbeitet.

Die Cyclodehydratisierung zu 4a wurde mit 2,8 g Borsäure durchgeführt. Man erhitzt das Mercaptoketon gemeinsam mit der Borsäure 20 Min. auf 160°C, fügt nach dem Erkalten 100 ml Benzol zu und destilliert das entstandene Wasser azeotrop. Das Produkt wird fraktioniert destilliert (30-cm-Vigreuxkolonne).

Ausb.: 59 % (Lit.: 68 %)

Sdp. 61-62°C/9-10 Torr (Lit.: 63°C/10 Torr)

IR (C=C) 1640 cm<sup>-1</sup>

UV: siehe Abb. 7, Tab. 17

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,92 ( $\text{CH}_3$ , d,  $J = 2$  Hz)  $2\text{CH}_3$  der anisochronen Isopropylgruppe:

$\delta$  0,92 und  $\delta$  1,0 mit  $J = 2$  Hz

$\delta$  1,0 (1 Methin-H von Isopropyl überdeckt)

$\delta$  2,69 (2H, m) 3,8 (1H m)  $\delta$  5,1 (1H olef. m)

Siehe Tab. 1

#### 5-Methyl-2-isopropyl-2.3-dihydrothiophen-1-oxid (4b)

wurde durch Oxidation mit 30proz. Wasserstoffperoxid (Lit. 12) ähnlich wie 2b dargestellt.

Ausb.: 53 %

Sdp.:  $70-72^\circ\text{C}/0,02$  Torr

Erhöhte Destillationstemperaturen führen leicht zur exothermen Disproportionierung in Sulfid und Sulfon.

IR ( $\text{C}=\text{C}$ ) 1645 und 1040 ( $\text{SO}$ -Streckschwingung)

UV: siehe Abb. 8, Tab. 17

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Kap. 2.4, Tab. 1

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 158 ( $\text{M}^+$ )

Analyse

|                                            |         | C     | H    | O     |
|--------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OS}$ (158,3) | ber.: % | 60,71 | 8,91 | 20,25 |
|                                            | gef.: % | 60,74 | 8,87 | 20,07 |

#### 2.2.5 5-Methyl-2.3-dihydrothiophen (5a)

Die Darstellung von 5-Mercapto-pentan-2-on dem Zwischenprodukt bei der Synthese von 5a, gelingt nicht durch radikalische Addition von Thioessigsäure an Pent-4-en-2-on.

Verfahren B wird in der Weise modifiziert als das Mercaptoketon durch Substitution von Brom im 5-Brompentan-2-on durch  $\text{HS}^-$  synthetisiert wird (Lit. 119).

#### 5-Brompentan-2-on (Lit. 119)

Zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von 100 ml Bromwasserstoffsäure (48proz.) in 45 ml Wasser werden innerhalb von 2 Std. 0,363 Mol (46,5 g)  $\alpha$ -Acetobutyrolacton (Schuchardt) zutropft. Das wasserdampflichtige Brompentanon wird in einem Wasserabscheider aufgefangen und die wäßrige Phase von Zeit zu Zeit dem Reaktionsgefäß

wieder zugeführt.

Ausb.: 80 % (Lit.: 85 %)

Sdp.: 76-77°/15 Torr (Lit.: 78-79/20 Torr)

#### 5-Methyl-2.3-Dihydrothiophen (5a)

In einem 1-Liter-Dreihalskolben (KPG-Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Abgasschlauch) werden 0,576 Mol (13,24 g) Natrium in kleinen Stücken zu 350 ml Äthanol gegeben und die Lösung auf -10°C gekühlt. In die gekühlte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff (mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet) bis zur Sättigung (Blasenzähler!). Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff innerhalb von 1,5 Stdn. eine Lösung von 0,575 Mol (95 g) Brompentanon in 100 ml Äther zugetropft. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag von Natriumbromid aus. Anschließend läßt man die Mischung weitere 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Der Kolbeninhalt wird in einen 2-Liter-Erlenmeyerkolben überführt und mit 350 ml Äther verdünnt. Der Niederschlag von Natriumbromid wird abgentscht. Ausb. (NaBr): 90 % d.Th.

Das Filtrat wurde auf ca. 380 ml eingeengt. Von jeweils etwa 100 ml der Lösung wurde das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende hellgelbe Öl bei 25 Torr unter Stickstoff destilliert. Es wird die Fraktion gesammelt, welche bei 45-55°C überdestilliert. Sie wird an einer 30-cm-Vigreuxkolonne erneut fraktioniert destilliert und unter Stickstoff gehandhabt.

Ausb.: 0,016 Mol (1,6 g; 2,8 %)

Sdp.: 35-37°C/20 Torr (Lit.: 35-36°/18 Torr)

IR: (C=C) 1615 cm<sup>-1</sup>

Die starke Polymerisationsneigung wird in der Literatur nicht erwähnt. Um einen Umsatz zu erzielen, müssen Sauerstoffspuren vermieden werden. Ferner gelingt die Cyclodehydratisierung des 5-Mercaptopentan-2-ons zum 5-Methyl-2.3-Dihydrothiophen nur bei niederen Destillationstemperaturen. Bei höheren Temperaturen zerfällt das Mercaptopentanon unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

### 3. Photochemische Arbeitsmethoden

Die Photoreaktionen der beschriebenen Thioäther, Sulfoxide und Sulfone wurden in Lösung bei Raumtemperatur untersucht.

Sämtliche Glasgeräte, mit denen das Belichtungsgut in Berührung kommt, müssen quecksilberfrei sein, um quecksilbersensibilisierte Reaktionen auszuschließen. Zu diesem Zweck werden alle verwendeten Kolben und Schliffhähne mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und mit Wasser gründlich nachgespült.

#### 3.1 Durchführung der Belichtungen

Für alle präparativen Belichtungen dienen je nach Problemstellung eine Solidex-Tauchlampenapparatur mit der Phillips-Quecksilber-Hochdrucklampe HPK 125 W (Abb. 14-1) oder eine Photolyseapparatur mit eingesetztem Kühlfinger und externer Einstrahlung von nahezu monochromatischem Licht (Abb. 14-2).

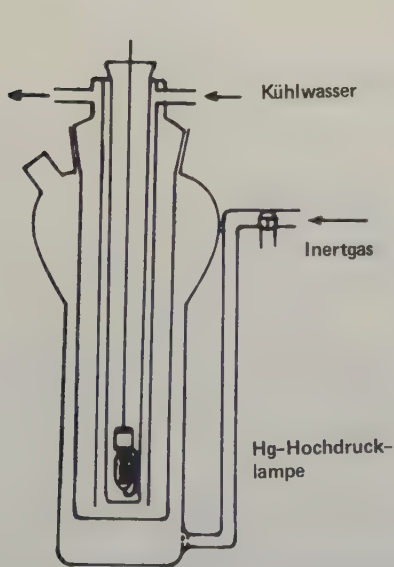


Abb. 14-1

Solidex-Tauchlampenapparatur (A)

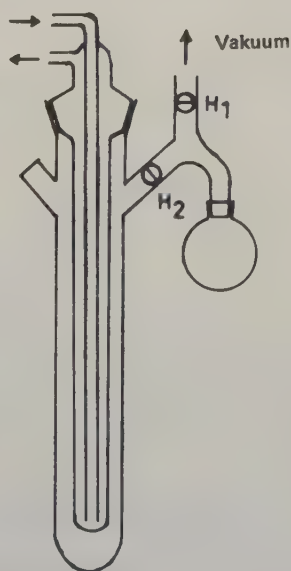


Abb. 14-2 Photolyseapparatur

mit eingesetztem Kühlfinger (B)

Sensibilisierte Belichtungen im präparativen Maßstab mit Carbonylsensibilisatoren wurden in der Tauchlampenapparatur (A) durchgeführt. Bei der sensibilisierten Belichtung mit Benzol und bei direkten Belichtungen mit der 254,7-nm-Resonanzlinie des Quecksilbers wurde Apparatur (B) verwendet.

Als Strahlungsquelle diente ein photochemischer Reaktor Rayonet RPR 208 nach Srinivasan-Griffin der Fa. Southern, New England, Ultraviolet Company. Der Reaktor enthält 16 kreisförmig angeordnete Quecksilberniederdrucklampen aus Vycor, die praktisch monochromatisches Licht der Wellenlänge 253,7 nm aussenden. Belichtungen mit 300 oder 350 nm können mit Lampen durchgeführt werden, deren Emissionsmaximum durch einen Fluoreszenzleuchtstoff im angegebenen Bereich liegt.

Die Reaktionsgefäße waren bei 254-nm-Belichtungen aus Quarz, bei 300 und 350 nm dagegen aus Solidex gefertigt. Diese Glassorte diente gleichzeitig als Filter für den von den Lampen emittierten Strahlungsanteil unter 270 nm.

Die Untersuchung von Löschreaktionen wurde mit der gleichen Strahlungsquelle aber mit einer Photolyseapparatur ohne Kühlung durchgeführt (Abb. 14,3)

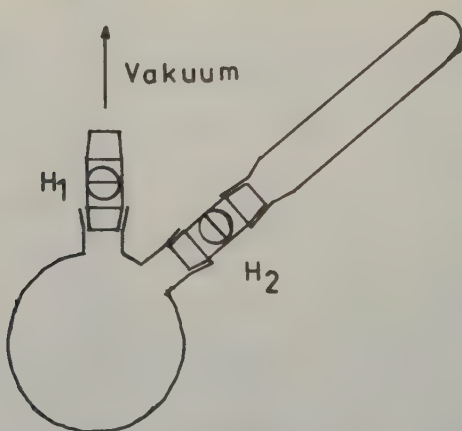


Abb. 14-3 Entgasungs- und Photolyseapparatur ohne Kühlung

Der innere Durchmesser beträgt bei den runden Küvetten ohne Kühlung ca. 1 cm, das Volumen der belichteten Lösung 10 ml. Die Reaktionsgefäße wurden in der Mitte des Reaktors aufgehängt und die Temperatur der Belichtungslösung bei Küvetten ohne Kühlfinger durch einen Ventilator am Boden des Reaktors auf 30–35°C gehalten.

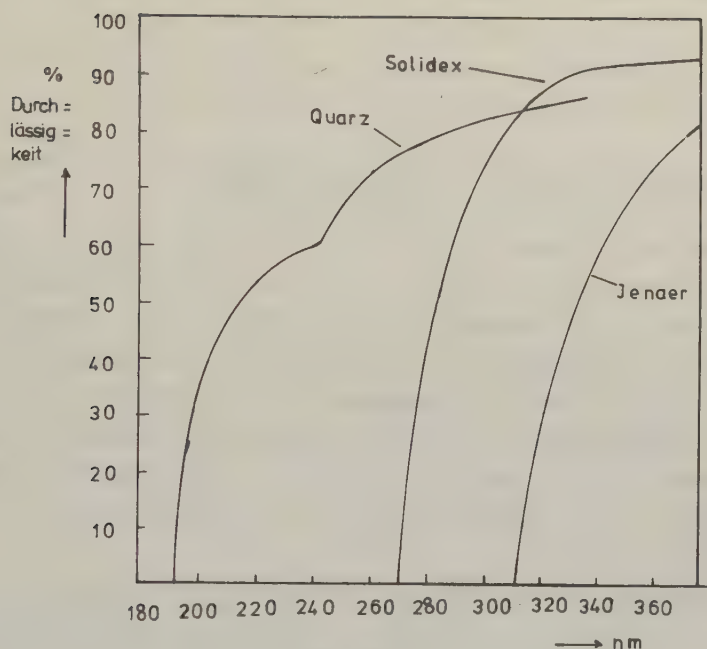


Abb. 15 Transmissionskurven einiger Glassorten

### 3.2 Vorbereitung der Belichtungsproben

Die Photolysen werden mit sauerstofffreien Lösungen durchgeführt, um Löschreaktionen durch molekularen Sauerstoff zu unterbinden. Bei präparativen Belichtungen mit der Tauchlampenapparatur (A) wird die Belichtungsprobe mindestens 30 Min. mit Reinststickstoff gespült und ein leichter Stickstoffstrom auch während der Belichtung aufrecht erhalten.

Belichtungen mit den Photolyseapparaturen (B) oder (C) werden mit den vollständig entgasen Lösungen durchgeführt. Die Entgasung der Lösungen erfolgte nach der freeze-pump-thaw-Methode: Das Belichtungsgut wird im Zweihalskolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Dann wird bei geöffneten Schliffhähnen  $H_1$  und  $H_2$  die ganze Apparatur evakuiert. Ein Vorvakuum von  $10^{-2}$  Torr wird zur Schonung der Diffusionspumpe

mit einer Rotationspumpe (Vacuubrand RE 3) erzielt. Daraufhin wird der Druck mit einer Öldiffusionspumpe auf  $10^{-5}$  Torr erniedrigt. Die Hähne  $H_1$  und  $H_2$  werden nun geschlossen und die gefrorene Lösung aufgetaut. Dieser freeze-pump-thaw-Kreislauf wird solange wiederholt, bis mit eingefrorenem Reaktionsgut beim Öffnen von  $H_1$  im Vakuumsystem kein Druckanstieg mehr feststellbar ist. Daraufhin wird  $H_1$  geschlossen, die Lösung aufgetaut und über  $H_2$  in das Photolysegefäß gedrückt.

#### 4 Isolierung und Identifizierung der Belichtungsprodukte

Die leichter flüchtigen Produkte werden durch Destillation abgetrennt. Vom Destillationsrückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel nichtumgesetztes Sulfoxid und polymeres Material abgetrennt. Die Eluierung der Produkte erfolgte mit Methylenchlorid oder Essigester, dem steigende Anteile Äthanol zugesetzt wurden (bis zu 80 % Äthanol). Unter diesen Bedingungen besitzen die Sulfoxide die größte Retentionszeit. Analysenreine Präparate wurden durch präparative Dickschichtchromatographie gewonnen. Dabei wurde die Methode der Mehrfachentwicklung bis zum Plattenrand mit dem gleichen Laufmittelgemisch wie bei der Säulenchromatographie angewandt.

##### 4.1 Photolyse von 2,3-Dihydro-4H-thiopyran-1-oxid (1b) in Cyclohexen

0,01 Mol (1,16 g) 1b wurden in 120 ml Cyclohexen (Lit. 109) gelöst und mit einer Tauchlampenapparatur (A) unter Reinststickstoff 47 Stdn. belichtet. Als Filter diente Solidexglas ( $\lambda \geq 280$  nm). Die Lösung wurde während der Belichtung magnetisch gerührt und der Umsatz mit fortschreitender Belichtungsdauer dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Proben wurden der Lösung über eine Silicongummimembran mit einer Hamiltonspritze entnommen und analysiert. Längere Photolysezeiten und höhere Konzentrationen an 1b waren mit der vermehrten Bildung von polymerem Material am Lampenschacht verbunden, welches die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht verhinderte. Überschüssiges Cyclohexen wurde unter Stickstoff über eine 30-cm-Vigreuxkolonne unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Äthanol/Essigester = 80/20 ml) von polymerem Material und nichtumgesetztem Sulfoxid getrennt. Es wurden 515 mg 1b zurückgewonnen (44 % Gesamtumsatz).

Die Trennung der Belichtungsprodukte durch fraktionierte Destillation führte zu keinem Erfolg, sie gelang mit präparativer Gaschromatographie (Säule SIL-XE 60, 3 m;

Trärgas N<sub>2</sub>, Strömung 400 ml/min; Säulentemperatur 145<sup>0</sup>). Es konnten drei Fraktionen mit den Retentionszeiten (vom Beginn der Einspritzung gemessen) 3.4, 4.2 und 7.7 Min. isoliert werden.

### 2,3-Dihydrothiopyran (1a)

Das Produkt mit der kürzesten Retentionszeit stellt 1a dar. Die physikalischen und analytischen Daten entsprechen authentischem Material (siehe Seite 85).

### Cyclohexen-3-ol (38)

Ret.zeit 4.2 Min.,

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 5,78 (2H, s); δ 4,20 (1H, m); δ 2,08 (1H, s); δ 1,93 (2H, m)  
δ 1,73 (4H, m)

Das Singulett bei δ 2,08 wird in wäßrigem D<sub>2</sub>O nach tieferem Feld verschoben.

IR (cm<sup>-1</sup>): 1650 C=C; 3300 OH

|                                  |      |   |       |   |       |
|----------------------------------|------|---|-------|---|-------|
| C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O | Ber. | C | 73,43 | H | 10,27 |
|                                  | Gef. | C | 74,76 | H | 10,17 |

### 3,3'-Bicyclohexenyl (39)

Ret.zeit 7.7 Min.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 5,65 (4H,s); δ 1,95 (2H, m); δ 1,62 (12H, m)

IR (Film) (cm<sup>-1</sup>): 1635 C=C;

n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,5063 (Lit. 119: 1.5050)

|                                 |      |   |       |   |       |
|---------------------------------|------|---|-------|---|-------|
| C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> | Ber. | C | 88,82 | H | 11,18 |
|                                 | Gef. | C | 88,64 | H | 10,89 |

#### 4.1.1 Lösungsmiteleinfluß der Photolyse von 1b mit Cyclohexen

##### n-Hexan:

0,01 Mol (1,16 g) 1b wurden in 0,75 Mol (61,6 g) Cyclohexen gelöst und mit 50 ml n-Hexan (Reinigung erfolgte über Säule, welche im oberen Teil mit Kieselgel und im unteren Teil mit Aluminiumoxid basisch (Akt. 1) beschickt war) verdünnt. Eine weitere Verdünnung mit n-Hexan ist wegen der Schwerlöslichkeit der Sulfoxide in unpolaren

Lösungsmitteln nicht möglich. 72stündige Belichtung mit der Solidex-Tauchlampenapparatur (Hg-Hochdruckbrenner, HPK 125 Watt) ergaben nach Aufarbeitung und gaschromatographischer Trennung wie in Kap. 4.1 die gleichen Produkte 1a, 38 und 39 (ca. 20 % Gesamtumsatz).

#### Tetrahydrofuran

0,01 Mol (1,16 g) 1b wurden gemeinsam mit 0,15 Mol (12,32 g) Cyclohexen in 100 ml Tetrahydrofuran (Uvasol-Merck) mit einer Solidex-Tauchlampenapparatur belichtet (72 Std.). Der Umsatz war unter diesen Belichtungsbedingungen sehr gering. Erst vier weitere Ansätze führten zu den gaschromatographisch isolierbaren Produkten 1a, 38 und 39. Photolyse in einem Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208 (B) (entgaste Lösung,  $\lambda^{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ ) ergaben in etwas höheren Ausbeuten die H-Abstraktionsprodukte 1a, 38 und 39.

Gaschromatogramm (116 E; Säule Sil-XE 60,3 m; 0,7 at  $\text{H}_2$ ; Säulentemp.  $135^\circ$ )

Ret.zeit: 1a, 1,6 Min.; 38, 2,6 Min.; 39, 6,9 Min.

#### Acetonitril

0,02 Mol (2,32 g) 1b und 0,20 Mol (16,43 g) Cyclohexen wurden in 100 ml Acetonitril (Uvasol-Merck) in einem Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208 (Apparatur B) mit der Hg-Resonanzlinie bei 254 nm belichtet (42 Std.). Die Photolyse mit der Solidex-Tauchlampenapparatur ist ungeeignet, da der Lösungsmittelwechsel zum polaren Acetonitril mit einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums von 1b verbunden ist ( $\lambda = 259 \text{ nm}$ ) und Solidexglas (oder Pyrexglas) in diesem Wellenlängenbereich nicht transparent ist. Neben teerigen, nicht identifizierbaren Produkten führte die Photolyse ausschließlich zur Bildung von 1a. Aus der belichteten Lösung konnten durch Destillation 1,2 g (52 %) 1b zurückgewonnen werden.

Längere Belichtungszeiten und erhöhte Konzentrationen an Cyclohexen führten gleichfalls nur zur Bildung von 1a.

#### Tri-(n-butyl)-stannan

Tri-n-butylstannan wird nach Lit. 120 bereitet. 40,9 mmol Lithiumalanat werden in 150 ml absolutem Äther gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Zu dieser gekühlten Lö-

sung tropft man unter Stickstoff 100 mmol Tri-n-butylzinnchlorid zu, rührt zuerst 15 Min. bei Eisbadtemp., dann 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Die gekühlte Lösung wird mit 100 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert, die Ätherphase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Hydrids erfolgt durch rasche Destillation am Ölpumpenvakuum. Wegen der thermischen Instabilität des Hydrids achte man auf einen geringen Destillationsdruck. Das Ölbad wird auf 100°C vorgeheizt.

Sdp.: 69-72°C/ca. 0,3 Torr (Lit.: 68-74°C/0,3 Torr)

Ausb.: 75 % (Lit. 87 %)

#### Durchführung der Belichtung:

5 mmol (0,508 g) 1b und 50 mmol (6,52 g) Tri-n-butylstannan werden in 50 ml Cyclohexen gelöst und in der Solidex-Tauchlampenapparatur (unter Stickstoff, Wasserkühlung, Magnetprüher, Hochdruckbrenner HPK 125 Watt) 45 Stdn. belichtet. Cyclohexen und Tri-n-butylstannan zeigen unter diesen Bedingungen ( $\lambda^{exc.} \cong 280$  nm) keine Eigenabsorption, so daß die Anregung selektiv im Sulfoxidchromophor erfolgt.

Nach beendeter Belichtung hatte sich wenig gallertiger Bodensatz gebildet. Dieser wurde abgetrennt und nicht weiter untersucht. Überschüssiges Stannan und 1b wurden mit präparativer Dickschichtchromatographie (Methylenchlorid/Äthanol = 80/20 ml) abgetrennt und die verbleibenden zwei Zonen durch gaschromatographische Mischidentifizierung als 1a und 38 nachgewiesen. Die Bildung von 3.3'-Bicyclohexenyl kann eindeutig ausgeschlossen werden (Ret.zeit: 6,9 Min.).

Gaschromatograph 116 E (Säule Sil-XE 60, 3 m; 0,7 at. H<sub>2</sub>; Säulentemperatur 135°C); Ret.zeit 1a 1,3 Min., 38 2,3 Min.

Die thermische Reaktion mit Tri-n-butylstannan zu 1a und 38 findet nicht statt. Der gleiche Ansatz wie oben wurde unter Stickstoff bei Raumtemperatur 45 Stdn. magnetisch gerührt und gaschromatographisch untersucht. Es konnten nur Spuren von 1a nachgewiesen werden.

#### 4.1.2 Photolyse von 1b mit Cyclohexen und Aceton als Sensibilisator

Eine Lösung von 0,02 Mol (2,32 g) 1b und 0,02 Mol (1,64 g) Cyclohexen in 100 ml Aceton (Uvasol-Merck) wurden in einer Solidextauchlampenapparatur (wie vorher) 16 Stdn. belichtet. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert und überschüssiges 1b

durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid/Äthanol = 80/20 ml) vom öligen Rückstand abgetrennt. 1b besitzt unter diesen Bedingungen die größte Retentionszeit. Das eluierte Produktgemisch wird nach Entfernen des Lösungsmittels gaschromatographisch getrennt (Autoprep. 705). Von den vier registrierten Substanzen konnten zwei mit den größten Retentionszeiten isoliert werden. Diese zwei Fraktionen entsprachen auch den Hauptprodukten.

Destillation eines Teils des öligen Rückstandes mit Mikrokölbchen führte gleichfalls zu zwei Fraktionen, die sich nach Vergleich mit authentischem Material und Literaturdaten als Cyclohex-2-enyldimethylcarbinol 40 und 3.3'-Bicyclohexenyl 41 erwiesen (siehe Kap. 8.1.2).

Die Produkte 1a und 38, wie sie bei der direkten Photolyse von 1b in Cyclohexen entstehen, konnten nicht nachgewiesen werden.

#### Photolyse mit Aceton und Cyclohexen ohne 1b (Lit. 80, 81)

Wie von Bradshaw gefunden wurde, führt die Photolyse von Aceton in Gegenwart von Cyclohexen bei Raumtemperatur ausschließlich zur Bildung von 40 und 41. Der Versuch wurde in der Tauchlampenapparatur mit Solidexglasfilter wiederholt. 0,02 Mol Cyclohexen in 100 ml Aceton (gleicher Ansatz wie in Kap. 4.1.3) wurden 16 Stdn. belichtet und das Produktgemisch durch Destillation und präparative Gaschromatographie getrennt. Von beiden Fraktionen besitzt 41 die größere Retentionszeit.

#### Cyclohex-2-enyldimethylcarbinol 40

Sdp. 64-65°C/15 Torr (Lit. 80: 82°/30 Torr)

$n_D^{21}$ : 1,4744 (Lit. 80: 1,4740)

| C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O | C     | H     |
|----------------------------------|-------|-------|
| ber. %                           | 77,09 | 11,50 |
| gef. %                           | 77,14 | 11,72 |

#### 3.3'-Bicyclohexenyl 41

physikalische und analytische Daten siehe Kap. 4.1

Sdp. 114-117°/15 Torr (Lit. 80: 167-170°/130 Torr)

## 4.2 Sensibilisierte Dimerisierung von 1b und 3b

### 4.2.1 Benzolsensibilisierte Dimerisierung von 1b

a) Zwei Ansätze von 0,01 Mol (1,16 g) 1b in 80 ml Benzol (Uvasol-Merck) wurden in einer Belichtungsapparatur mit wassergekühltem Kühlfinger (Apparatur B, Quarzschacht) entgast und von außen bestrahlt. Als Strahlungsquelle diente der Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208 mit eingesetzten Hg-Niederdrucklampen ( $\lambda^{exc.} = 254 \text{ nm}$ ).

Die Photolyse wurde nach 87 Stdn. beendet, da sich an der Innenseite des Quarzschachtes ein teeriger, UV-Licht absorbierender Film gebildet hatte.

Nach dem Abziehen von Benzol am Rotationsverdampfer bleiben 2,15 g braunes Öl zurück, welches mit präparativer Dickschichtchromatographie aufgetrennt wird. Man entwickelt viermal mit einem Methylenchlorid/Äthanol-Gemisch bis zum Plattenrand. Nach jeder Entwicklung wird die Polarität des Lösungsmittelgemisches durch Zugabe von Äthanol erhöht (Methylenchlorid/Äthanol = 90/10 ml bis zu 70/30 ml). Es resultieren drei Zonen mit verschiedenen Retentionszeiten, welche erneut mit präparativer Dickschichtchromatographie gereinigt und aufgetrennt werden konnten. Es werden 900 mg 1b zurückgewonnen (61 % Umsatz).

Eluierung der einzelnen Zonen mit Aceton führte zu folgenden Verbindungen, welche nach zunehmenden Retentionszeiten aufgeführt sind.

### 2.3-Dihydro-4H-thiopyran 1a

1a stellt die Verbindung mit der kürzesten Retentionszeit dar. 1a wurde durch gas-chromatographische Mischidentifikation (116 E, Sil-XE 60, 3-m-Säule) und Vergleich der Spektren mit authentischem Material nachgewiesen (siehe Kap. 2.5.1).

### 2.3-Dihydro-4H-thiopyran-1.1-dioxid 1c

1c wurde durch Vergleich mit den physikalischen und analytischen Daten von authentischem Material nachgewiesen (siehe Tab. 1).

Smp. 42-44°C (aus Methylenchlorid/n-Hexan)

IR: 1160 und 1350  $\text{cm}^{-5}$  (Sulfonbanden)

1a und 1c stellen Disproportionierungsprodukte von 1b dar (7-12 %)

### Cyclodimere von 1b: 51, 52

Bei den drei Fraktionen mit den größten Retentionszeiten handelt es sich um Verbindungen mit ähnlichem Strukturtyp (8 % Gesamtausbeute)

IR: 1020-1040  $\text{cm}^{-1}$  (Sulfoxid-Streckschwingung), keine C=C-Valenzschwingung

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): vier wenig aufgelöste Resonanzgruppen:

$\delta$  1,73, 2,05, 2,33 und 2,99 (siehe Kap. 9.1), keine olefinischen Protonen

Umkristallisieren der letzten Zone (von der Lösungsmittelfront aus gerechnet) aus

Methylenchlorid/Petroläther führt zu analysenreinen farblosen Kristallen (80 mg, 3 %).

Molekulargewicht (massenspektrometrisch, siehe Kap. 9.1.2): 232 ( $\text{M}^+$ )

Analyse:

|                                                          |         |       |      |       |
|----------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_2$ (232,4) | ber.: % | 51,80 | 6,93 | 27,60 |
|                                                          | gef.: % | 52,11 | 6,91 | 27,42 |

b) Zwei Ansätze von 10 mmol (1,16 g) 1b in 80 ml Benzol (Uvasol-Merck) wurden im Reaktor RPR 208 mit der Hg-Resonanzlinie ( $\lambda^{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ ) bestrahlt (Belichtungsbedingungen wie in Kap. 4.2.1). Nach 65 Stdn. Belichtungszeit wurde Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige, braune Rückstand an Kieselgel säulenchromatographiert (Lösungsmittel Methylenchlorid/Äthanol = 90/10 ml).

Als Hauptfraktion wurden 250 mg (11 %) eines gelblichen Öls isoliert. Lösen in Methylenchlorid und Zugabe von Petroläther bis zur Trübung führten zu farblosen Nadeln. Durch Vergleich mit den physikalischen und analytischen Daten der kristallinen Fraktion von Kap. 4.2.1 konnte die Verbindung als Cyclodimeres von 1b identifiziert werden.

Disproportionierungsprodukte von 1b wurden nicht gebildet.

IR: 1040  $\text{cm}^{-1}$  (SO-Valenzschwingung)

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 232 ( $\text{M}^+$ )

|                                                          |         |       |      |       |
|----------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_2$ (232,4) |         | C     | H    | S     |
|                                                          | ber.: % | 51,80 | 6,93 | 27,60 |
|                                                          | gef.: % | 51,99 | 6,92 | 27,37 |

c) 1b, , + Cyclohexen

Zwei Ansätze von 0,01 Mol (1,16 g) 1b wurden in Gegenwart von jeweils 0,2 Mol (16,42 g) Cyclohexen bestrahlt (Belichtungsbedingungen wie unter a)). Nach 65 Stdn. wurde die Belichtung beendet und die flüchtigen Anteile am Rotationsverdampfer

abgezogen. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid/Äthanol = 90/10 ml) wurde aus dem öligen Rückstand als einziges Produkt ca. 1,8 g Ausgangsprodukt 1b zurückgewonnen. Es wurden weder Dimerisierungsprodukte noch Disproportionierungsprodukte von 1b gebildet. Reaktionsprodukte von 1b mit Cyclohexen konnten gleichfalls nicht nachgewiesen werden.

#### 4.2.2 Dimerisierungsversuche von 1b mit verschiedenen Carbonylsensibilisatoren

Während Benzophenon ( $E_T = 68,5$  kcal/Mol) und Acetophenon ( $E_T = 73,6$  kcal/Mol) keine wirksamen Sensibilisatoren für die Dimerisierung von 1b darstellen, führt die Belichtung von 0,01 Mol (1,16 g) 1b in 80 ml Aceton mit der Solidex-Tauchlampenapparatur (App. A) zur Bildung von Spuren des Cyclodimeren von 1b ( $M^+$ : 232). Die Aufarbeitung der belichteten Lösung erfolgte wie in Kap. 4.2.1 durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

#### 4.2.3 Ketonsensibilisierte Dimerisierung von 3b

10 mmol (1,02 g) 3b und 20 mmol (11,6 g) Aceton (bzw. 5 mmol Acetophenon) wurden in 110 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Solidextauchlampenapparatur unter Argon 43 Stdn. (bzw. 75 Stdn.) belichtet.

Die Belichtung führt zu einer Vielzahl nichtidentifizierbarer Nebenprodukte. Das Hauptprodukt wird mit präparativer Dickschichtchromatographie (Methylenchlorid/Äthanol) isoliert. Es besitzt die geringste Wanderungsgeschwindigkeit und kann durch Besprühen mit einer 0,1molaren Kaliumpermanganatlösung auf der Platte sichtbar gemacht werden. Belichtung mit Aceton oder Acetophenon führt zum gleichen öligen Produkt (310 mg; 30%). Die Spektren deuten auf ein cyclisches Dimeres von 3b hin (53/54).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1020-1040 (SO-Streckschwingung)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,93 (2H, m), 2,38 (4H, m), 2,83 (2H, m), 3,8 (4H, m);

keine olefinischen Protonen; siehe Tab. 18.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$  (204,3)

S

ber.: % 31,29

gef.: % 31,08

### 4.3 Photolyse von 1b mit Äthylvinyläther

Zwei Ansätze von 15 mmol (1,5 g) 1b wurden in 80 ml Äthylvinyläther (Schuchardt, stabilisiert mit 9,3 % KOH) gelöst. Vor der Verwendung wird der Äther über Kaliumcarbonat destilliert. Die Belichtung erfolgte in der Solidextauchlampenapparatur oder im Reaktor RPR 208 mit der Hg-Resonanzlinie ( $\lambda^{exc.} = 254 \text{ nm}$ ). Nach 67 Stdn. wurde die Belichtung wegen der Bildung polymeren Materials am Lampenschacht abgebrochen und überschüssiger Äther abgezogen.

Durch präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid/Äthanol) konnten 1,40 g (46 %) 1b zurückgewonnen werden. Mehrfachentwicklung des Chromatogramms führte zu sieben Zonen. Die Zone mit der größten Wanderungsgeschwindigkeit polymerisiert rasch an der Luft. Die drei darauffolgenden Zonen stellen Copolymerisate von 1b und n Äthylvinyläthereinheiten dar (n = 3, 4, 5; Molekulargewichte: 361, 403, 479).

Wiederholte Dickschichtchromatographie der darauffolgenden Zone führt zu 190 mg (6 %) eines öligen 1:1-Adduktes.

49/50

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): C-O 1090 und 1130, S-O 1040

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$   $\delta$  1,15 (t) und 3,52 (q) J = 6,8 Hz;  $\delta$  1,4-3,0 (m, nicht aufgelöst), keine olefin. Protonen.

| Analyse:                                            |         | C     | H    | S     |
|-----------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (188,3) | ber.: % | 57,41 | 8,57 | 17,03 |
|                                                     | gef.: % | 58,06 | 8,70 | 17,09 |

Die folgende Zone (70 mg, 2 %) stellt wahrscheinlich eine isomere Verbindung dar.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1040 S-O

$^1\text{H-NMR}$ :  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$   $\delta$  1,15 (t) und 3,50 (q),  $\delta$  1,6-3,4 (m, nicht aufgelöst)

### 4.4 Sensibilisierte Belichtung von 1a mit Maleinsäureanhydrid

a) 5 mmol (500 mg) 1a wurden gemeinsam mit 5 mmol (490 mg) Maleinsäureanhydrid (aus Äther umkristallisiert, Smp.:  $52^\circ\text{C}$ ) und 5 mmol (91 mg) Benzophenon (aus Methanol umkristallisiert) in 10 ml Dioxan (Merck-Uvasol) gelöst. Die Belichtung erfolgte in einer Pyrexglas-Küvette ohne Kühlfinger (Abb. 12-3) mit dem Reaktor RPR 208 bei einer Wellenlänge von  $\lambda^{exc.} = 350 \text{ nm}$  (Totalabsorption von Benzophenon).

Nach einer halben Stunde Belichtungszeit fällt ein farbloser, pulveriger Feststoff aus. Die Belichtung wird nach  $3\frac{1}{2}$  Stdn. beendet und der Feststoff abfiltriert und mit Äther gewaschen. Umlösen aus Aceton/Äther führt zu einem farblosen Pulver (60 mg).

$^1\text{H}$ -NMR, CHS-Analyse und das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht ( $> 400$ ) deuten auf Copolymere des MSA mit 1a hin.

Versetzt man das Filtrat vorsichtig mit Äther, so fällt aus der Lösung 150 mg (31 %) Dimeres von MSA aus. Waschen mit Äther liefert analysenreines farbloses Produkt.

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  3,57 (s)

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 196

| $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ (196,1) | C     | H    |
|------------------------------------------|-------|------|
| ber.: %                                  | 49,00 | 2,06 |
| gef.: %                                  | 49,14 | 2,21 |

Aus dem verbleibenden Filtrat fällt bei weiterer Zugabe von Äther erneut pulveriger Feststoff aus, der wahrscheinlich gleichfalls ein Copolymeres von MSA und 1a darstellt ( $\text{M}^+$ : 320).

b) Die sensibilisierte Belichtung von MSA mit Benzophenon in Abwesenheit von 1a (Belichtungsbedingungen wie oben angegeben) lieferte 350 mg (71 %) des Dimeren von MSA.

c) Der gleiche Ansatz wie unter b) wird in Gegenwart von 10 mmol (1,16 g) 1b belichtet. Es kommt zu keiner Additionsreaktion, die Bildung des Dimeren von MSA unterbleibt.

#### 4.5 Benzolsensibilisierte Belichtung der Thioenoläther 1a-4a mit AcE

a) Zwei Ansätze von 10 mMol (1,0 g) 1a und 10 mmol (1,42 g) AcE wurden in 80 ml Benzol gelöst. Es tritt sofort die gelbe Farbe des EDA-Komplexes auf. Die Lösung wird entgast und im Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208 69 Stunden mit der Hg-Resonanzlinie ( $\lambda^{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ ) bestrahlt. Benzol wurde bei einer maximalen Badtemperatur von  $40^\circ\text{C}$  am Rotationsverdampfer abgezogen und der gelbbraune, ölige Rückstand mit präparativer Dickschichtchromatographie aufgetrennt (Methylenchlorid als Laufmittel). Nach dreimaliger Entwicklung des Chromatogramms resultieren zwei Zonen (das Ausgangsmaterial wandert mit der Lösungsmittelfront), welche abgetrennt und mit Aceton eluiert werden. Die Eluate werden über Magnesiumsulfat getrocknet.

Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (58)

Die zweite Fraktion von der Lösungsmittelfront aus gerechnet stellt 58 dar (300 mg, 7%)

Smp.: 106-107°C aus Methanol (Lit. 100: 109,5<sup>0</sup>-110,5<sup>0</sup>)

IR (cm<sup>-1</sup>): 1700 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, stark; 1650 C=C, stark

NMR (CDCl<sub>3</sub>): siehe Tab. 22.

| C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (220,2) | C     | H    |
|--------------------------------------------------------|-------|------|
| ber.: %                                                | 65,44 | 5,49 |
| gef.: %                                                | 65,47 | 5,54 |

5-(dimethylfumaryl)-2,3-dihydro-4H-thiopyran 55 und

5-(dimethylmaleyl)-2,3-dihydro-4H-thiopyran 56

Die Zone mit der kürzesten Retentionszeit stellt ein Isomerengemisch aus 55 und 56 dar (150 mg, 3%)

IR (cm<sup>-1</sup>): 1730 und 1750 Esterbanden; 1610 C=C

NMR (CDCl<sub>3</sub>): siehe Tab. 21

Massenspektrum: siehe Abb. 11

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 242 (M<sup>+</sup>)

| C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S (242,2) | C     | H    | S     |
|----------------------------------------------------------|-------|------|-------|
| ber.: %                                                  | 54,54 | 5,83 | 13,24 |
| gef.: %                                                  | 54,53 | 5,95 | 14,08 |

b) Mit 3a wurde neben 70 mg (6%) 58 (Belichtungsbedingungen und Ansatz wie unter a)) eine unmittelbar auf die Lösungsmittelfront folgende Zone isoliert (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel). Diese Verbindung zersetzte sich jedoch rasch unter Verfärbung.

4.6 Löschung der Bildung von Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (COT) durch 4a

Die Belichtung der entgasten Lösungen von 5 mmol 4a und 5 mmol AcE in 15 ml Benzol (Uvasol-Merck) erfolgte in Quarzglasküvetten ohne Kühlfinger im Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208 (siehe Abb. 14-3) bei 254 nm. Die Temperatur der belichteten Lösung beträgt ca. 35°C. Nach 14 1/2 Stdn. wurde die Belichtung beendet. Benzol wurde am Rotationsverdampfer gemeinsam mit einem Teil von 4a abgezogen und das verbleibende Öl mit präp. Dickschichtchromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel) aufgetrennt. Neben

den Ausgangsprodukten konnte kein weiteres Produkt beobachtet werden. Die Lösversuche der Tab. 23 erfolgten unter den gleichen Belichtungs- und Aufarbeitungsbedingungen.

#### 4.7 Sensibilisierte Belichtungen von 1b-4b in Gegenwart von AcE

##### 4.7.1 Benzol- und acetonsensibilisierte Addition von AcE an 1b

###### Sensibilisator: Benzol

Zwei Ansätze einer farblosen Lösung von 10 mmol (1,16 g) 1b und 10 mmol (1,42 g) AcE in 80 ml Benzol (Uvasol-Merck) wurden in einem Photolysegefäß aus Quarzglas mit eingesetztem Kühlfinger (Abb. 14-2) mit der Hg-Resonanzlinie bei 254 nm von außen bestrahlt. Als Strahlungsquelle diente der Reaktor RPR 208 (siehe Kap. 3). Die Temperatur der bestrahlten Lösung betrug etwa 20°C. Mit zunehmender Belichtungs-dauer färbte sich die Lösung gelbbraun unter Bildung polymeren Materials an der Innenwand des Lampenschachts. Nach 63 Stdn. wurde die Belichtung beendet und Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen.

a) Der harzige Rückstand wird mit einer Mikrodestillationsapparatur ("HUISGEN"-Kölbchen) am Wasserstrahlvakuum destilliert. Der Destillationsdruck wird schrittweise vermindert, bis bei 80 Torr (Badtemperatur 120°C) eine leicht gelbliche, ölige Fraktion isoliert werden konnte (80 mg, 4%). Die Verbindung wurde durch Vergleich der physikalischen Daten mit authentischem Material als 2,3-Dihydro-4H-thiopyran 1a identifiziert.

###### 2,3-Dihydro-4H-thiopyran 1a

Sdp.: 67-68°C/55 Torr

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2,83 (2H, t, J = 5,5 Hz), δ 5,93' (1H, d, J = 10 Hz)

Vergleichsspektrum: δ 2,83 (2H, t); δ 5,95 (1H, d, J = 10 Hz) (siehe Tab. 1).

Der Destillationsdruck wird auf 15 Torr reduziert und bei einer Badtemperatur von 120°C 1,45 g (ca. 50%) Acetylendicarbonsäuredimethylester (AcE) zurückgewonnen. Der Destillationsrückstand wird in wenig Methylenchlorid gelöst und mit präparativer Dickschichtchromatographie an Kieselgel aufgetrennt (Laufmittel: Methylenchlorid unter Zusatz von 10% Methanol). Mehrfachentwicklung im gleichen Lösungsmittel führt

zu drei neuen Zonen. Diese werden abgekratzt, mit Aceton eluiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Ausgangsprodukt 1b besitzt die größte Retentionszeit. Es wurden 1,05 g (45 %) zurückgewonnen. Die Verbindung mit der größten Wanderungsgeschwindigkeit wurde als 58 identifiziert (330 mg, 7,5 %).

#### Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäuredimethylester 58

Smp.: 107-109°C aus Methanol (Lit. 100: 109,5-110,5°)

IR (cm<sup>-1</sup>): 1700 Ester, 1650 C=C

<sup>1</sup>H-NMR: δ 3,72 (6H, s); δ 5,95 (4H, s); δ 7,22 (2H, aufgesp. d)

Vergleichsspektr um: siehe Tab. 22

Die darauffolgende Zone wurde als Sulfon des cyclischen 1:1-Adduktes von AcE an 1b identifiziert (240 mg).

#### 7,8-Dimethoxycarbonyl-2,3-dihydro-4H-thiocin-1,1-dioxid 28

IR (cm<sup>-1</sup>): 1740 und 1670 COOCH<sub>3</sub>; 1590 konj. C=C; 1350 und 1160 Sulfonbanden:

<sup>1</sup>H-NMR: δ 2,4-3,4 (6H, m); δ 3,68 (3H, COOCH<sub>3</sub>, s); δ 3,85 (3H, COOCH<sub>3</sub>, s)

δ 5,82 (1H, aufgesp. d, J = 10 Hz) δ 6,60 (1H, m, J = 10 Hz)

\* teilweise verdeckt von COOCH<sub>3</sub>

| Analyse:                                                 |         | C     | H    | S     |
|----------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> S (274,2) | ber.: % | 48,17 | 5,14 | 11,69 |
|                                                          | gef.: % | 48,44 | 5,13 | 11,63 |

Die folgende Zone besitzt eine ähnliche Retentionszeit wie 28 und kann nur durch Mehrfachentwicklung des Chromatogramms oder durch fraktionierte Kristallisation aus Methylenchlorid/n-Hexan rein gewonnen werden (90 mg, ca. 2 %). Die Verbindung wurde als 19, dem cyclischen 1:1-Addukt von AcE an 1b identifiziert (siehe b)).

b) In einem anderen Experiment wird der harzige Belichtungsrückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid und 10 % Methanol) aufgetrennt und die einzelnen Fraktionen durch präparative Dickschichtchromatographie gereinigt. Umgeht man die Destillation und führt sämtliche Aufarbeitungsschritte bei Raumtemperatur durch, so isoliert man neben 58 (330 mg, 7,5 %) nur 19 (700 mg, 17 %).

19 stellt ein leicht gelb gefärbtes Öl dar, welches beim Lösen in Methylenchlorid und Versetzen mit n-Hexan bis zur Trübung in gelblichen Kristallen auskristallisiert (Smp. 107-108°C).

#### 7,8-Dimethoxycarbonyl-2,3-dihydro-4H-thiocin-1-oxid 19

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1700, 1740 Ester; 1045-1060 SO-Valenzschwingung;

$^1\text{H-NMR}$ : siehe Abb. 5, Tab. 14

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 258

Smp.: 107-108°C.

Analyse:

|                                                        |         | C     | H    | S     |
|--------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (258,2) | ber.: % | 51,15 | 5,46 | 12,42 |
|                                                        | gef.: % | 51,31 | 5,58 | 12,32 |

#### Sensibilisator: Aceton

10 mMol (1,16 g) 1b werden gemeinsam mit 10 mmol (1,42 g) AcE in 90 ml Aceton (Uvasol-Merck) 48 Stdn. belichtet. Aceton stellt den Sensibilisator und das Lösungsmittel dar. Die Belichtung wird in einer wassergekühlten Solidex-Tauchlampenapparatur mit dem Hg-Hochdruckbrenner (Phillips HPK 125 Watt) unter Stickstoff durchgeführt (Abb. 14-1). Die Temperatur der belichteten Lösung beträgt etwa 25°C.

Nach dem Abrotieren von Aceton bei einer maximalen Badtemperatur von 40°C wird der braune, harzige Rückstand in der üblichen Weise mit präparativer Dickschichtchromatographie aufgetrennt.

Als einziges Belichtungsprodukt wurden 250 mg (10%) 19 isoliert.

(Smp.: 107-108°C,  $M^+$ : 258)

#### 4.7.2 Benzol- und acetonsensibilisierte Addition von AcE an 3b

##### Sensibilisator: Benzol

Zwei Ansätze von 7,5 mmol (750 mg) und 7,5 mmol (1,07 g) AcE wurden in 80 ml Benzol (Uvasol-Merck) mit der Hg-Resonanzlinie ( $\lambda^{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$ ) 70 Stdn. im Reaktor RPR 208 bestrahlt.

Benzol wird am Rotationsverdampfer bei einer maximalen Badtemperatur von 40°C abgezogen und der harzige Rückstand mit Dickschichtchromatographie an Kieselgel aufge-

trennt (Laufmittel: Methylenchlorid/Methanol = 90/10 ml). Es werden 730 mg (47 %) 3b zurückgewonnen. Es stellt die Verbindung mit der größten Retentionszeit dar. Die am schnellsten wandernde Zone stellt wiederum 58 dar (300 mg, 9 %). Als zweite Fraktion wurde das cyclische 1:1-Addukt aus 3b und AcE 21 isoliert. 450 mg des öligen Rohproduktes (12 %) wurden in Methylenchlorid gelöst und bis zur Trübung n-Hexan zugefügt. Nach längerem Stehen fiel das Produkt in Form hellgelber Kristalle aus (Smp. 131-132°C).

#### 6,7-Dimethoxycarbonyl-2,3-dihydrothiepin-1-oxid 21

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1740, 1700  $\text{COOCH}_3$ ; 1590 konj. C=C; 1040-1070 Sulfoxid

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 244

(osmometrisch) 248

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Abb. 4, Tab. 13

| Analyse:                                               |         | C     | H    | S     |
|--------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$ (244,3) | ber.: % | 49,17 | 4,95 | 13,12 |
|                                                        | gef.: % | 49,02 | 4,95 | 13,03 |

#### Sensibilisator: Aceton

Zwei Ansätze von 10 mmol (1,02 g) 3b und 15 mmol (2,13 g) AcE werden in 100 ml Aceton gelöst und in der Solidex-Tauchlampenapparatur mit dem Hg-Hochdruckbrenner (Phillips HPK 125 Watt) bestrahlt. Nach 111 Stdn. wird die Belichtung abgebrochen und Aceton am Rotationsverdampfer bei einer maximalen Badtemperatur von 40°C abgezogen.

a) Der ölige Rückstand wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen und durch Säulenchromatographie an Kieselgel aufgetrennt (Methylenchlorid). Nach dem Abtrennen von AcE (2,0 g) wird die Polarität des Lösungsmittels durch Zugabe von 10 % Methanol erhöht und als zweite Fraktion 1,1 g (54 %) des Ausgangsmaterials 3b isoliert. Die Fraktion mit der größten Retentionszeit wird mit Dickschichtchromatographie gereinigt (650 mg, 13 %). Die ölige, leicht gelbliche Fraktion kristallisiert im Kühlschrank aus. Sie wird aus Methylenchlorid/n-Hexan umkristallisiert (Smp. 131-132°C).

Physikalische und analytische Daten sind mit denen von 21 identisch.

b) In einem weiteren Experiment wird der Belichtungsrückstand destilliert und AcE mit 3b am Ölpumpenvakuum (0,2 Torr) bei einer Badtemperatur von 120-140°C ab-

destilliert. Der teerige Rückstand wird mit Dickschichtchromatographie an Kieselgel (Methylenschlorid/10 % Methanol) aufgetrennt und als einzige Zone die Verbindung 29 (460 mg, 9 %), dem Hydrierungsprodukt von 21, isoliert. Verbindung 29 besitzt unter den gewählten Bedingungen eine etwas größere Wanderungsgeschwindigkeit als 21. Das leicht gelbliche Öl wird mit Methylenschlorid unter Zusatz von n-Hexan bis zur Trübung zur Kristallisation gebracht (fast farblose Kristalle, Smp. 117-118°C).

#### 6,7-Dimethoxycarbonyl-2,3,4,5-tetrahydrothiepin-1-oxid 29

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 246

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): siehe Tab. 16

| Analyse:                                                 |         | C     | H    | S     |
|----------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> S (246,3) | ber.: % | 48,77 | 5,73 | 13,02 |
|                                                          | gef.: % | 48,61 | 5,63 | 13,03 |

Die Belichtung des gleichen Ansatzes in 80 ml Benzol (Uvasol-Merck) bei 254 nm führt nach destillativer Abtrennung von Ausgangsmaterial (Badtemp. 120-140°C) und Dickschichtchromatographie des Rückstandes zu 390 mg (8%) 29 und 30 mg (ca. 1 %) 21 neben 690 mg (21 %) 58.

#### 4.7.3 Acetonsensibilisierte Addition von AcE an 2b

10 mMol (1,30 g) 2b und 10 mMol (1,42 g) AcE wurden in 100 ml Aceton gelöst und in der Solidex-Tauchlampenapparatur mit dem Hg-Hochdruckbrenner (Phillips-HPK 125 Watt) 5 Tage und 18 Stdn. unter Stickstoff bei Raumtemperatur bestrahlt. Aceton wird abrotiert (Badtemp. maximal 40°C) und der Rückstand mit Dickschichtchromatographie aufgetrennt (Methylenschlorid/10 % Methanol). Mehrfachentwicklung des Chromatogramms führt zu einer neuen Zone. Diese wird abgekratzt, mit Aceton eluiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methylenschlorid/Äther führt zu 200 mg (7 %) hellgelber Kristalle (Smp. 103-104°C).

#### 7,8-Dimethoxycarbonyl-6-methyl-2,3-dihydro-4H-thiocin-1-oxid 20

IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 1725 und 1680 COOCH<sub>3</sub>; 1040-1070 Sulfoxid

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 272

(osmometrisch) 264

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Abb. 6, Tab. 20

UV<sub>Methanol</sub>:  $\lambda_{\text{max}}$ . 260 nm ( $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$ ) und 210 nm ( $\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$ )

| Analyse:                                               |         | C     | H    | S     |
|--------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ (272,3) | ber.: % | 52,93 | 5,92 | 11,76 |
|                                                        | gef.: % | 52,85 | 5,90 | 11,77 |

#### 4.8 Sensibilisierte Belichtungen von 1b-3b mit verschiedenen Acetylderivaten

a) 10 mmol des entsprechenden Sulfoxids wird mit 10 mmol (840 mg) Propiolsäure-methylester (Sdp.  $101-102^\circ\text{C}$ ) in 80 ml Benzol bei 254 nm belichtet (Srinivasan-Reaktor RPR 208). Die Vorbereitung der Belichtungslösung erfolgt wie in Kap. 3.2 geschildert.

Nach 137 Stdn. wurde die Belichtung beendet und Benzol gemeinsam mit der Hauptmenge Propiolsäureester am Rotationsverdampfer abgezogen. Als einziges Produkt konnte mit Dickschichtchromatographie (Methylenchlorid als Laufmittel) 630 mg (40 %) eines gelblichen Öls isoliert werden.

#### Cyclooctatetraen-1-carbonsäuremethylester 60a

Sdp.  $86-87^\circ\text{C}/0,2$  Torr

Die physikalischen Daten sind identisch mit Literaturangaben (Lit. 100, 101)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Tab. 24

Analyse:

|                                                |         |       |      |
|------------------------------------------------|---------|-------|------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162,2) | ber.: % | 74,05 | 6,21 |
|                                                | gef.: % | 74,14 | 6,23 |

b) Belichtung eines ähnlichen Ansatzes wie unter a) mit 10 mMol 1,2-Diphenylacetylen in 80 ml Benzol bei 254 nm lieferte nach der üblichen Aufarbeitung unveränderte Ausgangsprodukte zurück.

c) 10 mmol (1,16 g) 1b und 10 mmol (1,60 g) Phenylpropiolsäuremethylester (Sdp.  $132-133^\circ\text{C}/16$  Torr) werden in 80 ml Benzol gelöst und die entgaste Lösung bei 254 nm in der üblichen Weise 63 Stdn. bestrahlt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit Dickschichtchromatographie aufgetrennt (Methylenchlorid als Laufmittel). Der Acetylenester besitzt unter diesen Bedingungen die größte Wanderungsgeschwindigkeit, während 1b die am langsamsten wandernde Zone darstellt. Die zweite Zone wurde mit Aceton eluiert und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Es wurden 190 mg (8 %) eines hellgelben Öls isoliert.

Cyclooctatetraen-1-phenyl-2-carbonsäuremethylester 60c (Lit. 102)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Tab. 24

| Analyse:                                       |         | C     | H     |
|------------------------------------------------|---------|-------|-------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (118,1) | ber.: % | 60,96 | 11,95 |
|                                                | gef.: % | 61,12 | 11,97 |

d) Eine Lösung von 10 mmol (1,16 g) 1b und 10 mmol (1,60 g) Phenylpropioisäuremethylester in 100 ml Acetonitril (oder Aceton als Sensibilisator) wird in der Solidex-Tauchlampenapparatur ( $\lambda^{\text{exc.}} > 290 \text{ nm}$ ) mit eingesetzter Phillips-Hg-Hochdrucklampe HPK 125 Watt 65 Stdn. bestrahlt. Die übliche Aufarbeitung mit Dickschichtchromatographie (Methylenchlorid) liefert 380 mg (12 %) eines hellgelben Öls. Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther liefert hellgelbe Kristalle (Smp. 119-120°C).

1-Phenylnaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester 61

Verbindung 61 wurde durch Vergleich der physikalischen und analytischen Daten mit einer auf anderem Weg synthetisierten Verbindung identifiziert (Lit. 104).

Smp. 119-120°C (Lit. 104: 120-121°C)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 1710, 1730

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Tab. 26

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 320 ( $\text{M}^+$ )

| Analyse:                                       |         | C     | H    |
|------------------------------------------------|---------|-------|------|
| $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (320,3) | ber.: % | 74,90 | 5,03 |
|                                                | gef.: % | 74,98 | 5,09 |

5 Thermische Umsetzungen

5.1 Umsetzung der Sulfoxide 1b-4b mit AcE; allgemeine Arbeitsmethode

5 mmol des entsprechenden Sulfoxids wurden in 15 ml des betreffenden Solvens (Benzol, Toluol oder Xylol) gelöst und mit 2 Moläquivalenten AcE bei Raumtemperatur versetzt. Die Lösung wurde magnetisch gerührt und unter Stickstoff mehrere Stunden rückfließend gekocht. Mit fortschreitender Reaktionsdauer färbte sich die anfangs farblose Lösung

dunkelgelb. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der viskose, gelbbraune Rückstand mit Dickschichtchromatographie an Kieselgel aufgetrennt. Zu diesem Zweck wird der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen, mit einer Pipette linear auf die Platten aufgetragen und mit Methylenchlorid unter Zusatz von 10 % Methanol mehrmals bis zum Plattenrand entwickelt. Unter diesen Bedingungen wandert AcE mit der Lösungsmittelfront, während die Ausgangsprodukte 1b, 2b, 3b und 4b die geringste Wanderungsgeschwindigkeit besitzen. Die mittlere Zone wird mit Aceton eluiert und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Lösen des meist hellgelben Öls in Methylenchlorid unter Zusatz der zwei- bis dreifachen Menge an Äther führt zu hellgelben, analysenreinen Kristallen.

Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen und analytischen Daten mit authentischem Material (siehe photochemischer Teil, Kap. 4.7-4.9 und theoret. Teil Kap. 9.2; ferner Tab. 13-15, Abb. 4-6.

Umsetzungen in abgeschmolzenen Bombenröhrchen ohne Lösungsmittel führte ausschließlich zur Verharzung.

## 5.2 Umsetzung der Thioenoläther 3a, 4a und 5a mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

a) 5 mmol (430 mg) 3a wurden in 15 ml Benzol gelöst und unter Stickstoff eine Lösung von 5 mMol (710 mg) AcE in 15 ml Benzol zugetropft. Beim Zusammengeben der Lösungen trat die gelbe Farbe des EDA-Komplexes auf ( $\lambda_{\text{max.}} = 430 \text{ nm}$ ). Die resultierende Lösung wurde magnetisch gerührt und unter Stickstoff 9 Stdn. rückfließend gekocht. Benzol gemeinsam mit überschüssigem Thioenoläther wurden am Rotationsverdampfer abgezogen und der dunkelgelbe Rückstand in der üblichen Weise mit Dickschichtchromatographie aufgetrennt (Methylenchlorid). Eluierung des Thermolyseproduktes mit Aceton und Trocknen über Magnesiumsulfat lieferte 160 mg (16%) Öl, welches beim längeren Stehen im Kühlschrank zu fast farblosen Kristallen erstarrte (Smp.  $35^{\circ}\text{C}$ ).

### Thiophen-2,3-dicarbonsäuredimethylester 12

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 200  $\text{M}^{+}$

(osmometrisch) 205

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): siehe Tab. 10

| Analyse:             |         | C     | H    | S     |
|----------------------|---------|-------|------|-------|
| $C_9H_8O_4S$ (200,2) | ber.: % | 47,99 | 4,03 | 16,02 |
|                      | gef.: % | 48,18 | 4,03 | 15,76 |

### Qualitativer Nachweis von Äthylen

Der gleiche Ansatz wie unter a) wurde rückfließend gekocht und der Rückfluß-Intensivkühler mit einem U-Rohr verbunden. Das entstandene Olefin zeigte sich durch Entfärbung einer 0,1molaren, neutralen Kaliumpermanganatlösung und Abscheidung von Braunstein im U-Rohr an.

b) 5 mmol (710 mg) 4a bzw. (500 mg) 5a wurden in 15 ml Benzol gelöst und mit einer Lösung von 5 mmol (710 mg) AcE in 15 ml Benzol tropfenweise versetzt. Man läßt die Lösung 9 Stdn. unter Stickstoff rückfließend kochen und zieht dann Benzol am Rotationsverdampfer ab. Dickschichtchromatographie des Rückstandes (wie unter a) beschrieben) führt zu keiner Trennung des Thermolyseproduktes von nichtumgesetztem 4a. Das Eluat wird deshalb im Mikrokölbchen destilliert und das Thermolyseprodukt bei einer Badtemperatur von 170°C (15 Torr) isoliert (400 mg, 37 %). Durch erneute Dickschichtchromatographie (Methylenchlorid) wurde ein analysenreines Öl erhalten.

### Thiophen-5-Methyl-2,3-dicarbonsäuredimethylester 13

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 214  $M^+$

(osmometrisch) 230

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): siehe Tab. 10.

| Analyse:                |         | C     | H    | S     |
|-------------------------|---------|-------|------|-------|
| $C_9H_{10}O_4S$ (214,2) | ber.: % | 50,46 | 4,70 | 14,97 |
|                         | gef.: % | 50,31 | 4,62 | 15,01 |

### Spektroskopischer Nachweis von 3-Methyl-buten-(1) 15

2,5 mmol (355 mg) 4a und 2,5 mmol (355 mg) AcE wurden in ein NMR-Röhrchen abgewogen und mit Benzol (Uvasol-Merck) aufgefüllt. Das Röhrchen wird mit einem Gummistopfen fest verschlossen und im thermostatisierten Ölbad bei 100°C bis zu 6 Stdn. erhitzt. 3-Methyl-buten-(1) kann im  $^1H$ -NMR-Spektrum durch die Signale der olefinischen Pro-

tonen nachgewiesen werden (siehe Abb. 2). Alle anderen Produkte besitzen in diesem Bereich keine den Nachweis störenden Resonanzsignale.

### 5.3 Umsetzung von 5-Methyl-2,3-Dihydrofuran 5d mit AcE

Zu 12 mmol (1,00 g) 5-Methyl-2,3-Dihydrofuran 5d in 10 ml Benzol läßt man unter Stickstoff eine Lösung von 10 mmol (1,42 g) AcE in 10 ml Benzol zutropfen. Die Lösung färbt sich unter leichter Wärmetönung hellgelb und wird im Verlauf der Reaktion dunkler. Man rührt weitere 19 Stdn. bei ca. 50°C Badtemperatur unter Stickstoff und zieht dann Benzol und den Hauptteil des Enoläthers am Rotationsverdampfer ab. Der dunkelgelb gefärbte ölige Rückstand wird in der üblichen Weise mit Dickschichtchromatographie (Methylenchlorid) aufgetrennt. Mehrfachentwicklung des Chromatogramms führt zu zwei neuen Zonen. Die schneller wandernde Zone stellt ein zitronengelbes Öl dar (11, 440 mg, 19%), während die langsamer wandernde Zone im Kühlschrank auskristallisiert (10; 330 mg, 15%).

### 6,7-Dicarbomethoxycarbonyl-1-methyl-2-oxa-bicyclo(3.2.0)-hept-6-en 10

IR (cm<sup>-1</sup>) (Film): 1720 COOCH<sub>3</sub>; 1620 C=C

Massenspektrum: m/e 226 (M<sup>+</sup>), 195 (M-OCH<sub>3</sub>), 147 (M-COOCH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): siehe Tab. 8

| Analyse                                                |         | C     | H    |
|--------------------------------------------------------|---------|-------|------|
| C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (226,3) | ber.: % | 58,40 | 6,23 |
|                                                        | gef.: % | 58,16 | 6,09 |

### 4-(Dimethylfumaryl)-5-methyl-2,3-dihydrofuran 11

IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 1720, 1640

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 226 (M<sup>+</sup>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): siehe Tab. 8

| Analyse                                                |         | C     | H    |
|--------------------------------------------------------|---------|-------|------|
| C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (226,3) | ber.: % | 58,40 | 6,23 |
|                                                        | gef.: % | 58,13 | 6,16 |

### Thermische Stabilität von 10

0,5 mmol (110 mg) 10 wurden in 20 ml Toluol unter Stickstoff rückfließend gekocht (Badtemperatur 135°C). Nach 6 Stdn. wurde Toluol am Rotationsverdampfer abgezogen und 10 quantitativ zurückgewonnen (Identifizierung durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Daten).

### 5.4 Umsetzung verschiedener cyclischer Thioenoläther mit Tetracyanäthylen (TCNE); allgemeine Arbeitsmethode

5 mmol des entsprechenden Thioenoläthers wurden in dem betreffenden Solvens gelöst (meist Tetrahydrofuran, Methylenchlorid oder Acetonitril) und mit der Lösung von einem Äquivalent TCNE (sublimiert bei 100°C/0,2 Torr) tropfenweise versetzt. Die Reaktion wurde unter Stickstoff und bei magnetischer Rührung durchgeführt. Beim Zusammengeben der Lösungen trat spontan die tiefblaue Farbe des EDA-Komplexes auf, welche sich meist rasch wieder entfärbte und damit das Ende der Reaktion anzeigte. Führt man die Reaktionen in sehr polaren Solvenzien durch (Acetonitril, Aceton oder Dimethylsulfoxid), so ist dies mit weitgehender Zersetzung der in Lösung thermolabilen Cycloaddukte verbunden. Gleichfalls vermeide man bei allen Operationen höhere Temperaturen, da dies gleichfalls zur Zersetzung der Produkte unter Blausäureabspaltung führt.

Nach Entfärbung des EDA-Komplexes kristallisierte das Cycloaddukt beim Abkühlen meist in Form farbloser, analysenreiner Kristalle aus. Cycloaddukte der fünfgliedrigen Thioenoläther sind etwas besser löslich. Sie werden nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum (Badtemperatur bis 45°C) aus Methylenchlorid/n-Hexan umkristallisiert.

#### a) 7,7,8,8-Tetracyan-2-thia-bicyclo-(4,2,0)-octan (6)

5 mmol (500 mg) 2,3-Dihydro-4H-thiopyran 1a in 10 ml Acetonitril wurden mit 5 mmol (640 mg) TCNE in der gleichen Menge Acetonitril bei Raumtemperatur versetzt. Der violette EDA-Komplex war nach 1 Min. entfärbt, dabei trat eine leicht positive Wärmetönung auf. Nach weiteren 20 Min. kristallisiert aus der Lösung farbloses Produkt aus (95%), welches in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist (löslich in Aceton).

IR (cm<sup>-1</sup>) (KBr): 2250 C≡N

Massenspektrum: m/e 228 (M<sup>+</sup>), 128 (M-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S), 100 (M-C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): siehe Tab. 7

Analyse:

|                         |         |       |      |       |
|-------------------------|---------|-------|------|-------|
| $C_{11}H_8N_4S$ (228,3) | ber.: % | 57,88 | 3,53 | 14,05 |
|                         | gef.: % | 58,18 | 3,67 | 14,18 |

b) 7.7.8.8-Tetracyan-2-oxa-bicyclo(4.2.0)-octan (Lit. 36)

Der blutrote EDA-Komplex aus 5 mmol (420 mg) 2,3-Dihydro-4H-pyran und 5 mmol (640 mg) TCNE in jeweils 10 ml Tetrahydrofuran war nach ca. 4 Std. bei Raumtemperatur entfärbt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wurde das Rohprodukt aus Methylenchlorid/n-Hexan umkristallisiert (80 %; Zers.P. 169-174°C, farblose Nadeln).

IR ( $cm^{-1}$ ) (KBr): 2250 CN

Massenspektrum: m/e 212 ( $M^+$ ), 128 ( $M-C_2H_2O$ ), 84 ( $M-C_6N_4$ )

| Analyse                 |         | C     | H    |
|-------------------------|---------|-------|------|
| $C_{11}H_8N_4O$ (212,2) | ber.: % | 62,25 | 3,80 |
|                         | gef.: % | 62,43 | 3,85 |

c) 1-Methyl-7.7.8.8-tetracyan-2-thia-bicyclo(4.2.0)-octan (7)

Läßt man eine Lösung von 5 mmol (640 mg) TCNE in 10 ml Acetonitril zu einer Lösung von 5 mmol (507 mg) 6-Methyl-2,3-Dihydro-4H-thiopyran 2a in der gleichen Menge Lösungsmittel zutropfen, so verschwindet die violette Farbe des EDA-Komplexes bereits nach wenigen Sekunden. Nach weiteren 20 Min. kristallisiert aus der Lösung farbloser, analysenreines Cycloaddukt aus. Führt man die Reaktion in Tetrahydrofuran durch, so bleibt die Farbe des EDA-Komplexes einige Minuten bestehen.

IR ( $cm^{-1}$ ) (KBr): 2250 CN

Massenspektrum: m/e 242 ( $M^+$ ), 128 ( $M-C_6H_{10}S$ ), 114 ( $M-C_6N_4$ )

$^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ): siehe Tab. 7

Analyse

|                            |         |       |      |       |
|----------------------------|---------|-------|------|-------|
| $C_{12}H_{10}N_4S$ (242,3) | ber.: % | 59,48 | 4,16 | 13,23 |
|                            | gef.: % | 59,75 | 4,20 | 13,32 |

d) 6.6.7.7-Tetracyan-2-thia-bicyclo(3.2.0)-heptan (8)

Eine Lösung von 7,2 mmol (630 mg) 2,3-Dihydrothiophen 3a in 10 ml Acetonitril wird auf -25°C gekühlt (Aceton/Trockeneis) und zu dieser eine Lösung von 5 mmol (640 mg) TCNE in 10 ml Acetonitril langsam zugetropft. Es bildet sich spontan die violette Farbe

des EDA-Komplexes, welche einige Sekunden bestehen bleibt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer färbt sich die Lösung rötlich, aus der nach 10 Min. das Cycloaddukt in Form farbloser Plättchen ausfällt (95 %).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 2245 CN

Massenspektrum: m/e 214 ( $\text{M}^+$ ), 128 ( $\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6\text{S}$ ), 86 ( $\text{M}-\text{C}_6\text{N}_4$ )

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $\text{d}_6$ ): siehe Tab. 6

| Analyse                                             |         | C     | H    | S     |
|-----------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}$ (214,2) | ber.: % | 56,06 | 2,82 | 14,97 |
|                                                     | gef.: % | 56,12 | 2,84 | 15,16 |

e) 1-Methyl-3-isopropyl-6.6.7.7-tetracyan-2-thia-bicyclo(3.2.0)-heptan (9)

5 mmol (711 mg) 2-Isopropyl-5-methyl-2.3-Dihydrothiophen 4a werden in 10 ml Tetrahydrofuran auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlt und langsam mit einer Lösung von 5 mmol (640 mg) TCNE in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Es bildet sich sofort die violette Farbe des EDA-Komplexes. Beim langsamen Erwärmen auf  $-20^\circ\text{C}$  wird die Lösung entfärbt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das farblose Rohprodukt aus Methylenchlorid/n-Hexan umkristallisiert (1,1 g; 81 %)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 2250 CN

Massenspektrum: m/e 270 ( $\text{M}^+$ ), 142 ( $\text{M}-\text{C}_6\text{N}_4$ ), 128 ( $\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}$ )

$^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $\text{d}_6$ ): siehe Tab. 6

| Analyse                                                |         | C     | H    | S     |
|--------------------------------------------------------|---------|-------|------|-------|
| $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$ (270,3) | ber.: % | 62,20 | 5,22 | 11,86 |
|                                                        | gef.: % | 62,45 | 5,31 | 11,96 |

f) 1-Methyl-6.6.7.7-tetracyan-2-oxa-bicyclo(3.2.0)-heptan

Der blutrote EDA-Komplex aus 5 mmol (420 mg) 5-Methyl-2.3-Dihydrofuran und 5 mmol (640 mg) TCNE in 20 ml Tetrahydrofuran war nach weniger als 1 Min. bei Raumtemperatur entfärbt. Das Rohprodukt wurde nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum in Methylenchlorid gelöst und mit dem zweifachen Volumen von n-Hexan versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert farbloses Cycloaddukt aus (85 %).

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr): 2250 CN

Massenspektrum: m/e 212 ( $\text{M}^+$ ), 128 ( $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ ), 84 ( $\text{M}-\text{C}_6\text{N}_4$ )

| Analyse                                             |         | C     | H    |
|-----------------------------------------------------|---------|-------|------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (212,1) | ber.: % | 62,24 | 3,80 |
|                                                     | gef.: % | 62,13 | 3,77 |

Literaturverzeichnis

1. K. Mislow  
Rec.Chem.Progr. 28, 217 (1967)
2. E. Bloc  
Int.J.Sulfur Chem., Vol. 4, Nr. 4, 315-320 (1969)
3. N. Kharasch  
Organic Sulfur Compounds, Vol. 1, 154-170 (1961)
4. Tse-Lok Ho  
Chem.Rev., Vol. 75, Nr. 1, 1-19 (1975)
5. C.R. Johnson und J.C. Sharp  
Int.J.Sulfur Chem. Vol. 4, Nr. 4, 60 (1969)
6. C.R. Johnson und J.C. Sharp  
Int.J.Sulfur Chem. Vol. 4, Nr. 4, 31 (1969)
7. C.C. Price und S. Oae  
in "Sulfur Bonding", The Ronald Press Company, New York
8. H.P. Koch und W.E. Moffitt  
Trans.Farad.Soc. 47, 8 (1951)
9. W.E. Parham, L.C. Christensen, S.H. Groen und R.M. Dodson  
J.Org.Chem. 29, 2211 (1964)
10. J.G. Tillett  
Chem.Rev. 76, 754 (1976)
11. L.A. Cohen, J.A. Steele  
J.Org.Chem. 31, 2333 (1966)
12. R.C. Krug, D.E. Boswell  
J.Het.Chem. 4, 309 (1967)
13. J. Kuhn, Privatmitteilung  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr
14. R.M. Kollogg und W.L. Prins  
J.Org.Chem. 39, 2366-2374 (1974)
15. D. Barnard, J. Fabian und H.P. Koch  
J.Chem.Soc. 2442 (1949)
16. L.J. Bellamy  
in "Organic Sulfur Compounds", Edit. N. Kharasch  
Vol. 1, 47 (1961), Pergamon Press, Oxford
17. D.L. Hammick und R.B. Williams  
J.Chem.Soc. 213 (1938)
18. V. Baliah und S. Shamuganathan  
Trans.Farad.Soc. 55, 232 (1959)
19. D.E. Connor und W.J. Lyness  
J.Amer.Chem.Soc. 86, 3840 (1964)

20. G.A.R. Kon, R.P. Linstead und G.W.G. McLennan  
J.Chem.Soc. 2452 (1932)
21. R.A. Letch und R.P. Linstead  
J.Chem.Soc. 443 (1932)
22. E.N. Eccott und R.P. Linstead  
J.Chem.Soc. 905 (1930)
23. W. Amann und G. Kresze  
Tetrahedron Letters (1968), 4909
24. T. Ledal  
Tetrahedron Letters (1968), 1683
25. J.K.M. Sanders und D.H. Williams  
Chem.Comm. 422 (1970)
26. R.R. Fraser, T. Durst, M.R. McClory, R. Viau und Y. Wigfield  
Int.J.Sulfur Chem. A, 1 (3), 133-142 (1971)
27. S. Searles, M. Tamres und E.R. Lippincott  
J.Amer.Chem.Soc. 75, 2775 (1953)
28. F.A. Cotton, R. Francis  
J.Chem.Soc., 2078 (1961)
29. R.G. Laughlin  
J.Org.Chem. 25, 864 (1960)
30. C.Y. Meyers  
Gazz. chim.Ital. 93, 1206 (1963)
31. R.B. Woodward und R. Hoffmann  
Angew.Chem. 81, 797 (1969)
32. R. Gompper  
Angew.Chem. 81, 348 (1969)
33. H.J. Müller  
Dissertation Universität München 1970
34. R. Gompper, W. Elser und H.J. Müller  
Angew.Chem. 79, 473 (1967)
35. J.K. Williams, D.W. Wiley und B.C. McKusick  
J.Amer.Chem.Soc. 84, 2210 (1962)  
T.L. Cairns und B.C. McKusick  
Angew.Chem. 73, 520 (1961)
36. G. Steiner  
Dissertation Universität München 1972
37. E.W. Garbisch, S.M. Schildcrout, D.B. Patterson und C.M. Sprecher  
J.Amer.Chem.Soc. 87, 2932 (1965)
38. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann  
Liebigs Ann.Chem. 666, 1 (1963)

39. R. Schug  
Dissertation Universität München 1976
40. H. Weitkamp und F. Korte  
Tetrahedron, 22, Suppl. 7, 75 (1966)
41. K. Alder und K.H. Backendorf  
Liebigs Ann.Chem. 535, 101 (1938)
42. S.P. Mannsfeld  
Dissertation, Universität Göttingen 1963
43. K. Gollnick und H.J. Kuhn  
Chem.Ber. 106, 674-696 (1973)
44. G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesmann, J. Szmuskovicz und R. Terrell  
J.Amer.Chem.Soc. 85, 207 (1963)
45. C.F. Huebner, L. Dorfmann, M.M. Robison, E. Donoghue, W.P. Pierson  
und P. Strachan  
J.Org.Chem. 28, 3134 (1963)
46. S.S. Hall und A.J. Duggan  
J.Org.Chem. 39, 3432-33 (1974)
47. H. Plieninger und D. Wild  
Chem.Ber. 99, 3070-74 (1966)
48. D.H. Williams und I. Fleming  
"Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie",  
G. Thieme Verlag Stuttgart (1968)
49. H. Günther  
"NMR-Spektroskopie", S. 331  
G. Thieme Verlag Stuttgart (1973)
50. M.J.S. Dewar  
Angew.Chem. 83, 859-75 (1971)
51. M.G. Evans  
Trans Farad.Soc. 35, 824 (1939)
52. B.M. Trost und L.S. Melvin jr.  
"Sulfur Ylides", S. 23 (1975), Academic Press, New York
53. D. Seebach  
Ang.Chem. 81, 690 (1969)
54. G. Wittig und W. Tochtermann  
Chem.Ber. 94, 1692 (1961)
55. F. Weygand und H. Daniel  
ibid. 1688 (1961)
56. H. Mackle und P.A.G. O Hare  
Trans Faraday Soc. 57, 2119 (1961)
57. P. Potzinger, H.U. Stracke, W. Küpper und K. Gollnick  
Z.Naturforsch. 30a, 340 (1975)

58. W.H.F. Sasse, P.J. Collin und D.B. Roberts  
Tetrahedron Lett. (1969), 4791
59. J.H. Dopfer und D.C. Neckers  
J.Org.Chem. 36, 3756-62 (1971)
60. D.N. Reinhoudt und C.G. Leliveld  
Tetrahedron Lett. 31, 3119 (1972)
61. N.T. Anh  
in "Die Woodward-Hoffmannregeln und ihre Anwendung"  
Verlag Chemie 1970
62. M. Prochazka und M. Palecek  
Collection Czechoslov. Chem. Commun. 32, 3149 (1967)
63. R.E. Davis  
J.Org.Chem. 23, 1380 (1958)
64. H. Bock und G. Wagner  
Angew.Chem. 84, 119 (1972)
65. M. Prochazka und M. Palecek  
Collection Czechoslov. Chem. Commun. 32, 3049-54 (1967)
66. C.W.N. Cumper, J.F. Read und A.I. Vogel  
J.Chem.Soc. A, 239 (1966)
67. K. Gollnick und H.U. Stracke  
Pure Appl.Chem. 33, 217 (1973)
68. A. Rank und J.G. Czizmadia  
Can.J.Chem. 46, 1205 (1968)
69. H. Bock und B. Solouki  
Angew.Chem. 84, 436 (1972)
70. N. Kharasch und A.I.A. Khodair  
Chem. Commun. 98 (1967)
71. T. Sato, Y. Goto, T. Tohyama, S. Hayashi und K. Kata  
Bull.Chem.Soc. Jap. 40, 2975 (1967)
72. H.U. Stracke  
Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1971
73. J.R. Shelton und K.E. Davis  
Int. J. Sulfur Chem. 8, 217 (1973)
74. H.J. Braun  
Dissertation, Univ. München 1976
75. F. Steffen Privatmitteilung  
Diss. Univ. München in Vorbereitung
76. R.A. Archer und B.S. Kitchell  
J.Amer.Chem.Soc. 88, 3462 (1966)

77. A.G. Schultz, C.D. Boer und R.H. Schlesinger  
J.Amer.Chem.Soc. 90, 5314 (1968)  
Quart.Rep.Sulfur Chem. 4, 237 (1969)  
A.G. Schultz und R.H. Schlesinger  
Chem.Comm. 1483 (1969)  
ibid. 1051 (1970)  
ibid. 1294 (1970)  
Tetrahedron Lett. 4787 (1973)
78. D.N. Jones, D.R. Hill und D.A. Lewton  
Tetrahedron Lett. 27, 2235-38 (1975)
79. S. Tamagaki und S. Oae  
Bull.Chem.Soc. Jap. 45, 1767-72 (1972)
80. P. deMayo, J.B. Stothers und W. Templeton  
Can.J.Chem. 39, 488 (1961)
81. D. Bradshaw  
J.Org.Chem. 31, 237 (1966)
82. A.M. Koulkes-Pujo, F. Barat, J.C. Mialoc und J. Sutton  
J.Photochem. 2, 439 (1974)
83. C. Walling  
"Free Radicals in Solution", Wiley, New York 1957
84. G.M. Gurria und G.H. Posner  
J.Org.Chem. 38, 2419 (1973)
85. H. Hilk Privatmitteilung  
Diss. Univ. München in Vorbereitung
86. R. Criegee, H. Pilz und H. Flygare  
Ber. 72, 1799 (1939)
87. H.N. Stephens  
J.Amer.Chem.Soc. 58, 219 (1936)
88. G.O. Schenck, K.G. Kinkel und H.J. Mertens  
Ann. 584, 125 (1953)
89. T. Tsuchiya, H. Arai und H. Igeta  
Tetrahedron Lett. 2747 (1969)
90. E.J. Corey, J.D. Bass, R. LeMahieu und R.B. Mitra  
J.Amer.Chem.Soc. 86, 5570 (1964)
91. N.E. Schore und N.J. Turro  
J.Amer.Chem.Soc. 97, 2482-87 (1975)
92. A. Mustafa  
Chem.Rev. 51, 1 (1952)
93. W.A. Noyes, G.S. Hammond und J. Pitts jr.  
Advances Photochem. Vol. 2, 63 (1964)  
Interscience Publishers, New York

94. R. Steinmetz  
Fortschr.Chem.Forschung 7, 445 (1966/67)
95. G.O. Schenck und R. Steinmetz  
Tetrahedron Lett. 21, 1 (1960)
96. F. Wilkinson  
Adv.Photochem. 3, 241 (1964)
97. S.L. Murov  
"Handbook of Photochemistry, M. Dekker Inc. New York 1973
98. J. Fleming und D.H. Williams  
Tetrahedron 23, 2747 (1967)
99. L.M. Stephenson und G.S. Hammond  
Angew.Chem. 81, 279 (1969)
100. D. Bryce-Smith und J.E. Lodge  
J.Chem.Soc. 695 (1963)  
Proc.Chem.Soc. 333 (1961)
101. E. Grovenstein und D.V. Rao  
Tetrahedron Lett. 148 (1961)
102. D. Bryce-Smith  
Chem.Comm. 806 (1969)
103. D. Bryce-Smith, A. Gilbert und J. Grzonka  
Chem.Comm. 498 (1970)
104. Z. Horii, Y. Hori, F. Kanazawa und C. Iwata  
Chem.Pharm.Bull. 22 (4), 736 (1974)
105. D. Bryce-Smith und J.E. Lodge  
J.Chem.Soc. 695 (1963)
106. G.S. Hammond und G. Hardham 89, 3200 (1967)
107. H.D. Scharf, H. Leismann und H. Lechner  
Chem.Ber. 104, 847 (1971)
108. W. Bunge  
Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage Bd. I/2,  
G. Thieme Verlag 1959
109. R. Robson, P.W. Grubb, J.A. Barltrop  
J.Chem.Soc., 2153 (1964)
110. C.R. Johnson und D.M.C. Cants  
J.Amer.Chem.Soc. 87, 1109 (1965)
111. R.B. Haines  
J.Phys.Chem. 60, 549 (1956)
112. R.S. Tarbell und Weaver  
J.Amer.Chem.Soc. 63, 2939 (1941)
113. W.E. Parham, L.C. Christensen, S.H. Groen und R.M. Dodson  
J.Org.Chem. 29, 2211 (1964)

- 114. R.C. Krug und D.E. Boswell  
J.Het.Chem. 4, 309 (1967)
- 115. J.A. Steele und L.A. Cohen  
J.Org.Chem. 31, 2333 (1966)
- 116. S.F. Birch und D.T. McAllan  
J.Chem.Soc., 2556 (1951)
- 117. W.J. Bailey, F.W. Cummius  
J.Amer.Chem.Soc. 76, 1932 (1954)
- 118. L. Bateman und R.W. Glazebrook  
J.Chem.Soc. 2834-7 (1958)
- 119. T. Bacchetti, A. Sartori und A. Fiecchi  
Gazz.chim.ital. 83, 1031-6 (1953)
- 120. R. Kuivila und R. Beumel  
J.Amer.Chem.Soc. 83, 1246 (1961)

## Lebenslauf

Siegfried Fries

|                           |                                                                                                                                                            |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 9. Okt. 1943              | geboren in Kaishaim, Krs. Donauwörth als zweites Kind des Reg. Oberinspektors Peter Fries und dessen Ehefrau Auguste, geb. Gmelch                          |
| Sept. 1949 bis Juli 1951  | Besuch der Volksschule in Kaishaim                                                                                                                         |
| Sept. 1951 bis Juli 1954  | Besuch der Volksschule in Ingolstadt/Obb.                                                                                                                  |
| Sept. 1954 bis Juli 1963  | Besuch der Oberrealschule in Ingolstadt                                                                                                                    |
| Juli 1963                 | Reifeprüfung und Erlangung der Hochschulreife                                                                                                              |
| Nov. 1963 bis Juli 1965   | Studium der Leibeserziehung an der Universität München                                                                                                     |
| Nov. 1965 bis März 1972   | Chemiestudium an der Universität München                                                                                                                   |
| Febr. 1968                | Diplomvorprüfung                                                                                                                                           |
| Okt. 1970                 | Diplomhauptprüfung                                                                                                                                         |
| Nov. 1970 bis März 1972   | Anfertigung der Diplomarbeit                                                                                                                               |
| April 1972 bis Juli 1976  | Anfertigung der vorliegenden Dissertation, beide unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München |
| April 1972 bis Febr. 1973 | wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Prof. Dr. K. Gollnick im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten Forschungsvorhabens   |
| seit März 1973            | Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten<br>(chemisches Praktikum für Mediziner; seit Nov. 75 Gattermann - Praktikum)            |





